



Physische isomerie bij pikraten

<https://hdl.handle.net/1874/319567>

A. qu. 192, 1934

PHYSISCHE ISOMERIE BIJ
PIKRATEN

H. G. S. SNIJDER

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

s.
cht

PHYSISCHE ISOMERIE BIJ PIKRATEN

N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN

150 221-1
STEENDRUKKERIJ
EDUARD IJDO

Diss. Utrecht 1934

PHYSISCHE ISOMERIE BIJ PIKRATEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG 10 DECEMBER 1934
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENDRIK GEERLING SEBO SNIJDER
GEBOREN TE WINTERSWIJK

N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS.
AAN MIJNE VROUW.

Het is mij een vreugde om na zoo vele jaren in de gelegenheid te zijn U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde der Rijksuniversiteit te Utrecht coram populo te danken voor het vele, dat ik gedurende mijn studietijd van U heb mogen ontvangen. In de ruim zeven jaren, welke achter mij liggen sinds ik de Utrechtsche Alma Mater vaarwel heb gezegd en waarin ik door velerlei omstandigheden er niet toe heb kunnen komen dit proefschrift te voltooien, zijn mijn gevoelens van dankbaarheid gegroeid.

Allereerst geldt mijn dank U, Hooggeleerde C o h e n, Hooggeschatte Promotor. Het vertrouwen, mij betoond, door mij Uw assistent te maken, heb ik steeds op hoogen prijs gesteld. De jaren, welke ik als zoodanig in het van 't Hoff-Laboratorium heb doorgebracht, zullen mij in de aangenaamste herinnering blijven. Het persoonlijk contact, dat gij met Uw leerlingen tracht te onderhouden, heb ik ook buiten het laboratorium ondervonden door Uw onverflauwde belangstelling in mijn wederwaardigheden in den tijd, toen ik nog slechts nu en dan als gast kwam werken. Dat ik mij dan nooit een vreemdeling heb gevoeld, schrijf ik toe aan de sfeer, welke Gij in Uw laboratorium hebt weten te scheppen.

Hooggeleerde van R o m b u r g h, Uw boeiende colleges en aangename practica komen mij vaak in herinnering, wanneer ik tracht een klas de beginselen der Organische Chemie duidelijk te maken. Eerst dan kan men ten volle Uw didactische gaven naar waarde schatten. Dat Gij mij, nadat Gij noodgedwongen de Universiteit als „emeritus” (het woord past niet bij U) hebt moeten verlaten, nog van Uw uitgebreide kennis hebt willen doen profiteeren, geeft mij reden tot dubbelen dank.

Hooggeleerde K r u y t, dat ik onder Uwe enthousiaste leiding het gebied der Phasenleer en der Kolloïdchemie heb mogen betreden, heb ik steeds als een groot voorrecht gevoeld. Uw veelzijdigen kijk op onze wetenschap bewonder ik ten zeerste.

Uw duidelijke colleges Thermodynamica. Hooggeleerde

Ornstein, boeiden mij steeds zeer. Uwe welwillendheid in het ter beschikking stellen van instrumenten uit de verzameling van het *Physisch Laboratorium* hebben mijn werk vergemakkelijkt. Uw persoonlijke belangstelling, indertijd in mijn onderzoek getoond, is de oorzaak geweest, dat de mogelijkheid om een deel van het probleem op te lossen gegeven werd. Voor dit alles zeg ik U hartelijk dank.

Zeergeleerde Kolkmeijer en Zeergeleerde Moesveld. Indien ik zou moeten zeggen aan wien van U beiden ik meer te danken heb, het zou mij zeer moeilijk vallen. Toen ik in de gewelven van het van 't Hoff-Laboratorium ben afgedaald heb ik in U, Zeergeleerde Kolkmeijer, een Mentor gevonden, die mij gevoerd heeft op wegen, welke geleid hebben tot het oplossen van het meer *physische* deel van het vraagstuk, dat ik mij gesteld had. Dat ik van Uw veelzijdige kennis, Uw hulp en Uw steeds even belangeloos gegeven raad heb mogen gebruik maken, stemt mij jegens U tot groote dankbaarheid. Moge de vriendschapsband, die tijdens het werken onder Uwe leiding tusschen ons is ontstaan, een hechte blijven.

Zeergeleerde Moesveld. Uw stuwende kracht bleef niet tot mijn studietijd in Utrecht beperkt, maar heeft mij ook in Leiden weten te achterhalen. Uw opbouwende kritiek en Uw steun in „moeilijke oogenblikken” hebben gemaakt, dat dit werk thans voltooid voor mij ligt. Uw heldere en scherp geformuleerde colleges waren mij een wederkeerend genoeg. Dat ik mij Uw vriend mag rekenen, acht ik een groot voorrecht. Hoezeer ik het ook betreur, dat Gij niet in persoon getuige kunt zijn van dit afsluiten mijner *Akademische Studiën*, de reden voor Uw afwezigheid kan ook mij slechts verheugen.

Gaarne wil ik ook U danken, Hooggeleerde Escher en Zeergeleerde van der Vlerk, voor de gelegenheid, mij geboden om in Uw laboratorium te Leiden enkele foto's te doen opnemen, en voor Uwe raadgevingen, mij daarbij verstrekt.

Aan het personeel van het van 't Hoff-Laboratorium breng ik dank voor de hulp, mij steeds welwillend verleend.

INHOUD.

	Pag.
TABEL DER GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN	XI
INLEIDING	1

HOOFDSTUK I.

VROEGERE ONDERZOEKINGEN	3
-----------------------------------	---

HOOFDSTUK II.

THALLIUMPIKRAAT	10
A. Oudere Onderzoekingen	10
B. Bereiding	13
C. Stabilisatieverschijnselen	14

HOOFDSTUK III.

AMMONIUMPIKRAAT	23
A. Oudere Onderzoekingen	23
B. Bereiding	24
C. Analyse	26
D. Dilatometrisch Onderzoek	28
E. Slaggevoeligheid en Brisantie	30
F. Thermische Analyse	32
G. Oplosbaarheidsbepalingen	32
H. Dichtheidsbepalingen der vaste stof	33

HOOFDSTUK IV.

	Pag.
ONDERZOEK MET RÖNTGEN-STRALING	37
A. Oudere foto's volgens de methode van Debye-Scherrer	38
B. Opneming der foto's volgens de methode van Bragg	40
1. Opstelling	41
2. Montage van het aggregaat	43
3. Algemeene bespreking der foto's	52
4. Resultaten der metingen	53
C. Nieuwe opnemingen van ammoniumpikraat volgens de methode van Debye-Scherrer. Dichtheid, afgeleid uit de foto's	59

HOOFDSTUK V.

DEBYE-SCHERRER-FOTO'S VAN THALLOPIKRAAT. „RÖNTGENDICHTHEID” VAN DEN ROODEN VORM	63
---	----

HOOFDSTUK VI.

WAT IS NU HET ROODE AMMONIUMPIKRAAT?	70
SAMENVATTING	78

TABEL DER GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van Waterstof	H = 1.008
„ „ Koolstof	C = 12.00
„ „ Stikstof	N = 14.008
„ „ Zuurstof	O = 16.000
„ „ Thallium	Tl = 204.39
Dichtheid van water	$d_{40}^{190} = 0.998432$
Getal van Avogadro	$N = 6.062 \times 10^{23}$
Lading van het Electron	$e = 4.77 \times 10^{-10}$ e.s.e.
Massa „ „ „	$m = 8.98 \times 10^{-28}$ gr.
Snelheid van het Licht	$c = 2.998 \times 10^{10}$ cm/sec.

Identiteitsafstand Natriumchloride (spleijvlak)	$d = 5.628 \text{ \AA}$.
„ Gips	„ $d = 7.578 \text{ \AA}$.
„ Kalkspath	„ $d = 3.029 \text{ \AA}$.
„ Rietsuiker (100 vlak)	$d = 10.57 \text{ \AA}$.
Golflengte der $\text{CuK}\alpha_2$ straling	$\lambda = 1541.16 \text{ X}$ eenheden.
„ „ $\text{CuK}\alpha_1$ „	$\lambda = 1537.30 \text{ X}$ „
„ „ $\text{CuK}\beta$ „	$\lambda = 1389.33 \text{ X}$ „

De beteekenis der letters, gebruikt in de eerste kolom van Tabel III (pag. 60) en Tabel IV (pag. 67), is:

zs = zeer sterk.	m—z = matig tot zwak.
s—zs = sterk tot zeer sterk.	z = zwak.
s = sterk.	z—zz = zwak tot zeer zwak.
s—m = sterk tot matig.	zz = zeer zwak.
m = matig.	

en verder, naarmate het aantal letters z toeneemt, zwakkere intensiteit der betreffende lijnen.

INLEIDING.

Onderzoekingen gedurende de laatste decennia in het v a n 't H o f f-Laboratorium verricht, hebben ons meer en meer de overtuiging geschonken, dat de meeste — zoo niet alle — gekristalliseerde stoffen in meer dan één kristalvorm kunnen voorkomen.

Het optreden van deze „polymorfie” is zeer gemakkelijk te constateeren, wanneer sterk sprekende uiterlijke veranderingen zich hierbij voordoen, zooals andere kristalvorm (zwavel), andere dichtheid (tin) en in het bijzonder andere kleur (loodoxyde, kwikiodide, kwiksulfide).

Omgekeerd heeft deze laatste er meermalen toe geleid gevallen van polymorfie aan te nemen, alleen om het feit, dat de stof, afhankelijk van haar wijze van ontstaan of behandeling, in verschillende kleuren optrad. Dat dit niet zonder bedenking is, kan blijken uit het voorbeeld van het kwikoxyde, waar zoowel polymorfie als verschil in grootte der deeltjes verantwoordelijk zijn gesteld voor de tweekleurigheid.

Nu is reeds lang bekend, dat thallopikraat kan kristalliseeren zoowel in het monokliene als in het trikliene stelsel, terwijl deze twee modificaties respectievelijk rood en geel zijn gekleurd.

Ammoniumpikraat kan ook door bepaalde kunstgrepen worden verkregen in een rooden en een gelen „vorm”, waarvan de kleuren zeer sterk herinneren aan die, welke zich voordoen bij het bovengenoemde thalliumzout.

Dit heeft dan ook enkele onderzoekers er toe gebracht bij

dit zout evenals bij het thalliumzout het bestaan van polymorfie aan te nemen.

Wij hebben ons ten doel gesteld door een nader onderzoek, zoowel van het thallium- als van het ammoniumpikraat, na te gaan in hoeverre deze overeenstemming in kleur inderdaad voor *beide* moet worden toegeschreven aan de mogelijkheid van het optreden van verschillende elementaire cellen.

HOOFDSTUK I.

VROEGERE ONDERZOEKINGEN.

Wanneer men de oudere literatuur over de metaalzouten van het pikrinezuur, waarvan door O. Silberrad en H. A. Phillips¹⁾ in hun onderzoek over de metaal-pikraten een uitvoerig overzicht wordt gegeven, nagaat, zou men geneigd zijn om veelvuldige gevallen van polymorfie te onderstellen, zoozeer loopten de door verschillende onderzoekers gegeven omschrijvingen der physische eigenschappen dezer zouten uiteen. Het is dan ook om in dezen chaos orde te scheppen, dat het bovengenoemde onderzoek is ondernomen en nu blijkt, dat van ware „polymorfie of physische isomerie”, waaronder wij zouden willen verstaan het in onderling verschillende ruimteroosters voorkomen van hetzelfde chemische individu, bijna geen sprake meer is. De metaalzouten van het pikrinezuur vertoonen nl. een groote neiging tot hydraatvorming en de meeste habitus- en kleursverschillen, welke zich inderdaad wèl bij deze zouten voordoen, moeten dan ook aan een verschillend kristalwatergehalte worden toegeschreven, voor zoover niet een eventueele vorming van basische zouten daarvoor verantwoordelijk moet worden gesteld. In het algemeen zijn de kleuren der zouten geel tot oranje met uitzondering van de zouten van die metalen, waarvan het metaalion zelf een karakteristieke kleur bezit, zooals b.v. de koperpikraten (groen, eventueel groengeel), het basisch chroompikraat (groen), ferripikraat (roodachtig-

¹⁾ J. Chem. Soc. 93, 474 (1908).

geel) en nikkelpikraat (groen). Door H. Kast¹⁾, die de metaalzouten van het pikrinezuur heeft vergeleken met die van het trinitrokresol, zijn verschillende van de door Silberrad en Phillips gemaakte pikraten volgens hun methode opnieuw bereid. Zijn analyses stemmen voor de verschillende zouten met die van Silberrad en Phillips overeen. Vergelijkt men de kleuren, welke door bovengenoemde auteurs voor éézelfde zout worden vermeld, dan vindt men geen duidelijke verschillen. De appreciatie van de kleuren door Kast lijkt ons meer naar den rooden kant, misschien een gevolg van het mede rekening houden met het iriseeren, dat velen pikraten eigen is, maar overigens is er goede overeenstemming.

Voor de pikraten, welke zonder kristalwater kristalliseeren, blijken in de literatuur aanwijzingen voor polymorfie te bestaan bij het zilver-, thallium- en ammoniumzout. Over het zilverbikraat, dat ook in den 4en druk van Beilstein (1923) nog als in roode en gele kristallen voorkomend beschreven wordt, vindt men geen literatuur, welke zich speciaal met de beteekenis van dit kleursverschil bezig houdt. Algemeen wordt als kleur geel opgegeven en de eenige plaats, waar de roode kristallen genoemd worden, is bij Th. Riecker²⁾, die verschillende zouten van het — toen nog als chrysolepinezuur aangeduide — pikrinezuur bereidde. Wanneer men echter de kleuren van Riecker's zouten met die der later herhaaldelijk bereide en thans toch wel goed gedefinieerde pikraten als kalium-, barium- en strontiumpikraat vergelijkt en daarbij voor kaliumpikraat b.v. vindt „geel-bruin”, bij omkristallisatie „hoog-rood”, dan kan men zich moeilijk losmaken van den twijfel, of de zuiverheid der beschreven verbindingen wel aan redelijk te stellen eischen voldaan heeft. Zelfs al zijn de analyses juist, dan zou toch

¹⁾ Z. Ges. Schiess- Sprengstoff 6, 7, 31 (1911).

²⁾ Arch. Pharm. der ganzen Folge 94, 149 (1845).

een geringe, binnen de proeffout vallende, verontreiniging deze kleursverschillen hebben kunnen veroorzaken, zooals wij later hopen aan te toonen.

Geheel anders staat de zaak met het thallopikraat. Door W. O. Rabe ¹⁾ is op onaanvechtbare wijze bewezen, dat de hiervan bekende roode en gele kristallen physische isomeren zijn. Wij zullen hierop echter nader in het tweede hoofdstuk terugkomen.

Het ammoniumpikraat heeft meer belangstelling van de zijde der chemici ondervonden, waaraan het technisch belangrijke feit, dat het als granaatvulling gebruikt is, wel niet vreemd zal zijn.

Merkwaardig daarbij is, dat, terwijl het bestaan der roode en gele kristallen sinds lang bekend was ²⁾, men zich met het constateeren hiervan heeft tevreden gesteld. Eerst in 1925 heeft G. C. Hale ³⁾ een studie gepubliceerd, waarin een poging tot verklaring van het kleursverschil wordt gedaan. Ook hierop zullen wij nader terugkomen.

Van veel belang in dit verband is het door A. Ries verrichte onderzoek ⁴⁾ over de pikraten der primaire, secundaire en tertiaire aminen, waarvan er ook reeds enkele door G. Jerusalem ⁵⁾ bereid waren. Hier komt zoowel di-, tri- als pleomorfie herhaaldelijk voor. Bij de, eveneens door Ries onderzochte, pikraten der quaternaire ammoniumbasen treedt het verschijnsel misschien in nog sterker mate op. In Tabel I hebben wij de namen der door Ries onderzochte verbindingen vereenigd en daarin tevens de voor polymorfie belangrijke gegevens vermeld. Daar hij echter nogal eigenaardig omspringt met „stabiliteitsgebieden” en „overgangsverschijnselen”, verwijzen wij voor die gegevens naar zijn

¹⁾ Z. physik. Chem. 38, 175 (1901).

²⁾ A. Cahours, Ann. chim. [3] 25, 25 (1849); 69, 240 (1849).

³⁾ Army Ordnance VI No. 31, pag. 39 (1925).

⁴⁾ Z. Kryst. Mineral. 55, 454 (1915—20).

⁵⁾ J. Chem. Soc. 95, 1275 (1909).

publicatie. Een nader onderzoek lijkt ons echter zeer gewenscht.

De kans, dat physische isomerie hier mogelijk is, wordt door het bestaan van polymorfie bij bovengenoemde na verwante zouten natuurlijk zeer vergroot. Of de bij het ammoniumpikraat waargenomen verschijnselen inderdaad samenhangen met physische isomerie, moge uit het verdere verloop van ons onderzoek blijken.

TABEL I.

Praeparaat	Modificaties	Kristalstelsel	Opmerkingen
Pikraten der primaire aminen.			
methyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.687	rhomb. bipyramidaal	geel-oranje, pl. *)
	II d_{15}^o 1.679	rhomb. bisphenoïdisch	bruingeel
	III —	—	—
aethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.609	monokl. prismatisch	lichtgroen-geel, diep-rood-geel, pl.
	II —	—	bruin-vezelig
	III —	—	vezelig, label?
n. propyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.554	monokl. domatisch	goudgeel
iso-propyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.433	trikl. pinakoïdaal	goudgeel, meestal plaatvormig
n. butyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.443	trikl. pinakoïdaal	geelgroen-roodgeel
iso-butyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.474	trikl. pinakoïdaal	zwavelgeel-groengeel, pl.
n. amyl-ammonium-pikraat	d_{16}^o 1.415	trikl. pinakoïdaal	zwavelgeel-groengeel
n. heptyl-ammonium-pikraat	d_{16}^o 1.314	monokl. prismatisch	heldergeel-groengeel
Pikraten der secundaire aminen.			
dimethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.539	rhomb. bipyramidaal	stroo-citroengeel, blaadjes
	II —	rhombisch	—
methyl-aethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.517	trikl. pinakoïdaal	geelgroen, pl.
	II d_{15}^o 1.522	rhomb. bipyramidaal	goudgeel
	III d_{15}^o 1.518	rhombisch	goudgeel, zeer broos
	IV —	—	vezelig, label
di-n.propyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.355	monokl. sphenoïdisch	roodgeel, pl. zwak

*) Met pl. duiden wij aan pleochroïsme.
Met — het ontbreken van gegevens.

Praeparaat	Modificaties	Kristalstelsel	Opmerkingen
Pikraten der tertiaire aminen.			
trimethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.507	monokl. prismatisch	groengeel-geel, pl.
	II d_{15}^o 1.491	monokl. prismatisch	zwavelgeel, blaadjes, pl.
	III —	—	uit I en II bij $\pm 75^\circ \text{C}$.
dimethyl-aethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.413	monokl. domatisch	goudgeel
	II —	rhomb. bipyramidiaal?	uit I bij $\pm 26^\circ \text{C}$.
methyl-diaethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.426	monokl. prismatisch	goudgeel, pl. zwak
	II —	—	uit I bij $\pm 52^\circ \text{C}$.
triaethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.392	rhombisch	lichtgroengeel-geel, pl.
	II —	—	uit I vanaf 43°C .— 132°C .
	III —	—	van 132°C . \rightarrow 175°C . Smeltpt.
Pikraten der quaternaie ammoniumbases.			
tetramethyl-ammonium-pikraat	I d_{17}^o $\left\{ \begin{array}{l} 1.465 \\ 1.470 \end{array} \right.$	trikl. asymmetrisch	roodgeel, pl.
	II d_{18}^o 1.421	pseudohexagonaal	roodbruin-geel, pl. zw.
	III —	hexagonaal	roodgeel-bloedrood
		10°C 38°C	
		I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III	beide overgangen enantiotroop
trimethyl-aethyl-ammonium-pikraat	d_{18}^o 1.394	dihexagonaal-bipyramidiaal	citroengeel-roodgeel, pl.
dimethyl-diaethyl-ammonium-pikraat	d_{18}^o 1.376	dihexagonaal-bipyramidiaal	citroengeel-roodgeel, pl.
methyl-triaethyl-ammonium-pikraat	I d_{15}^o 1.367	monokl. prismatisch	geelrood-geel, pl.
	II d_{18}^o 1.360	dihexag. bipyramidiaal	geel, pl.
trimethyl-n.butyl-ammonium-pikraat	I d_{16}^o 1.413	trikl. pinakoidaal	geel-groengeel
	II —	pseudohexagonaal	labiel
	III —	hexagonaal	uit I bij 103°C .
	IV —	—	uit III bij $\pm 155^\circ \text{C}$.
trimethyl-isopropyl-ammonium-pikraat	d_{15}^o 1.380	dihexagonaal-bipyramidiaal	groengeel-geel, pl.

Praeparaat	Modificaties	Kristalstelsel	Opmerkingen
trimethyl-n.butyl- ammoniumpikraat	I —	monokl. prismatisch	groengeel-zwavelgeel, labiel
	II d_{15}^o 1.372	trikl. pinakoïdaal	geelgroen
	III —	—	} waarschijnlijk mono- troop t.o.v. II
	IV —	—	
trimethyl-isobutyl- ammoniumpikraat	I d_{15}^o 1.378	monokl. prismatisch	—
	II d_{15}^o 1.378	trikl. prismatisch	—
	III d_{15}^o 1.419	monokl. domatisch	—
	IV d_{15}^o 1.377	trikl. asymmetrisch?	roodgeel-groengeel, pl. roodgeel
	V d_{15}^o 1.377	hexagonaal	
tetraaethyl- ammoniumpikraat	I d_{16}^o 1.399	monokl. prismatisch	roodgeel, pl.
	II —	dihexagonaal-bipyra- midaal	geelrood, pl. bij 58° C. uit I
dimethyl-di-n.propyl- ammoniumpikraat	I d_{16}^o 1.364	trikl. pinakoïdaal	roodgeel
	II —	hexagonaal	bij 63° C. uit I
triaethyl-n.propyl- ammoniumpikraat	I d_{18}^o 1.326	monokl. prismatisch	goudgeel
	II —	rhomb. of monokl.	labiel t.o.v. I
	III —	hexagonaal	enantiotroop t.o.v. I
methyl-aethyl-di-n. propyl-ammon.pikraat	I —	trikl. asymmetrisch	roodachtig-geel
	II —	hexagonaal	bij 69° C. uit I → 72° C. Smeltpnt.
diaethyl-di-n.propyl- ammoniumpikraat	I d_{14}^o 1.336	monokl. domatisch	goudgeel
	II —	pseudohexagonaal	geel
	III —	—	kleurloos-felgeel, pl.
	IV? —	—	labiel t.o.v. II
methyl-tri-n.propyl- ammoniumpikraat	I d_{15}^o 1.305	monoklien	geel-geelgroen
	II —	—	uit de smelt
aethyl-tri-n.propyl- ammoniumpikraat	d_{17}^o 1.311	trikl. pinakoïdaal	rood-geel
tetra-n.propyl- ammoniumpikraat	I d_{16}^o 1.303	monokl. prismatisch	goudgeel, pl. zwak
	II —	—	uit I bij 70° C.
	III? —	—	even voor smeltpnt. misschien.

HOOFDSTUK II.

THALLIUMPIKRAAT.

A. Oudere onderzoekingen.

Zien wij af van het in het voorafgaande hoofdstuk genoemde dubieuse geval van polymorfie bij zilverpikraat, dan blijft slechts het thallopikraat als een fraai voorbeeld van ware fysieke isomerie ter behandeling over. Reeds A. De cloiseau en A. Lamy¹⁾ bemerkten bij het bestudeeren van verschillende thalliumzouten, dat de gele kristallen van het pikraat, welke zich als regel uit de oplossing afscheiden, na eenige weken overgingen in roode, wanneer zij in aanraking bleven met de verzadigde oplossing. Zij vonden, dat deze roode kristallen wederom geel worden, indien zij, hetzij droog, hetzij in aanraking met de moederloog, tot $\pm 100^{\circ}$ C. verwarmd werden. Bij meting bleken deze roode kristallen monoklien te zijn.

Rabe²⁾ heeft onderzocht in welk verband deze roode en gele kristallen tot elkaar staan. Allereerst heeft hij zich ervan overtuigd, dat de beide kristalsoorten *chemisch* identiek waren door thalliumbepaling (als sulfaat en als iodide) en bovendien door elementairanalyse, die, ondanks de moeilijkheden, aan de analyse van een hevig explosieve stof als deze verbonden, behoorlijke resultaten gaf.

Met de zweefmethode, zooals deze door J. W. Retgers³⁾

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] XVII, 362 (1869).

²⁾ Z. physik. Chem. 38, 175 (1901).

³⁾ Z. physik. Chem. 3, 289 (1889).

werd uitgewerkt, bepaalde hij de dichtheden der twee kristal-soorten bij $\pm 17^\circ \text{C}$. op: *geel* thalliumpikraat 2.993, *rood* thalliumpikraat 3.164, beide met een onzekerheid van eenige eenheden in de laatste decimaal. Wij hebben deze dichtheden aan eigen praeparaten langs pyknometrischen weg opnieuw bepaald en vonden voor den gelen vorm:

$$d_{40}^{19^\circ} = 2.98^0 \text{ en } 2.99^1. \text{ Gem.: } 2.99^0$$

en voor den rooden:

$$d_{40}^{19^\circ} = 3.16^5, 3.16^4 \text{ en } 3.16^5. \text{ Gem.: } 3.16^5.$$

De resultaten van door Rabe verrichte oplosbaarheidsbepalingen blijken het best uit Figuur 1, waarin de concen-

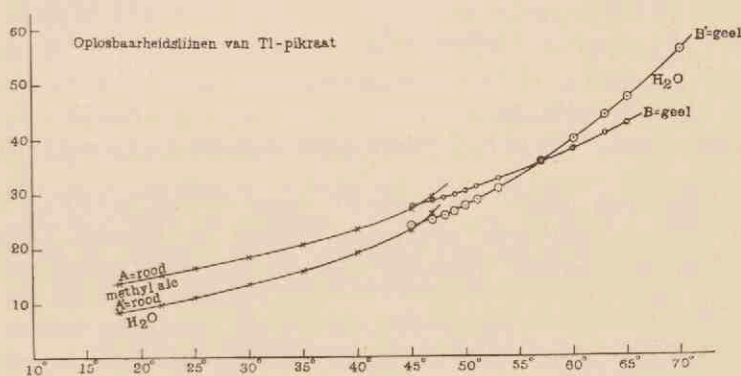


Fig. 1.

tratie der verzadigde oplossing (uitgedrukt in millimolen per duizend gram oplosmiddel) tegen de temperatuur is uitgezet. Als oplosmiddelen gebruikte hij water of methylalcohol. Uit de figuur ziet men, dat wij hier met een enantiotropie te doen hebben.

De temperatuur, bij welke de oplosbaarheidslijnen elkaar snijden — 46°C . — is dus het overgangspunt der twee modificaties. Door S. Stevanović werden op Rabe's verzoek metingen aan beide soorten kristallen verricht, waar-

van de uitkomsten door dezen ook afzonderlijk zijn gepubliceerd ¹⁾. Deze stemmen, voor zoover het de roode modificatie betreft, behoorlijk overeen met de metingen van Descloiseaux en Lamy. Stevanovič vindt voor den rooden vorm (Fig. 2a):

$$\text{monoklien-sphenoidaal } a : b : c = 2.118 : 1 : 2.3345 \\ \beta = 100^{\circ}58'.$$

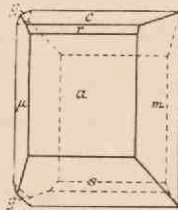


Fig. 2a



Fig. 2b.

Ontleend aan: P. Groth, Chemische Krystallographie, IV, Leipzig, 1917.

Voor den gelen vorm, welke door Descloiseaux en Lamy niet was onderzocht, omdat zij hiervan geen behoorlijk meetbare kristallen konden verkrijgen, vindt hij (Fig. 2b):

$$\text{triklien-pinakoïdaal } a : b : c = 1.5066 : 1 : 0.5126 \\ \alpha = 91^{\circ}5' \quad \beta = 104^{\circ}11' \quad \gamma = 89^{\circ}44'.$$

Bij een onderzoek naar de betrekkingen tusschen de chemische affiniteit en de thermische eigenschappen van de stof bepaalde J. N. Brönsted ²⁾ de soortelijke warmte van verschillende elementen en verbindingen, o.a. ook van thallopikraat. Hoewel de metingen, juist van dit zout, minder nauwkeurig zijn dan van alle andere onderzochte verbindingen, komt toch ook in dit geval bij de twee modificaties een ver-

¹⁾ Z. Kryst. Mineral. 37, 257 (1903).

²⁾ Z. Elektrochem. 18, 716 (1912).

schil in de soortelijke warmte voor den dag. Voor geel pikraat vindt hij voor de s. w. uit een vijftal bepalingen gemiddeld 0.134, voor rood (verkregen door geel een half jaar lang onder een verzadigde oplossing te laten staan) 0.137 als gemiddelde van zes bepalingen. Met een moleculairgewicht 432.1 berekende hij als moleculaire warmte 57.9 resp. 59.2.

In verband met het bovenstaande mogen wij het bestaan van physische isomerie hier dus als bewezen beschouwen.

B. *Bereiding.*

Voor de wijze van bereiding van het in ons onderzoek gebruikte materiaal hebben wij de methode van Rabe gevolgd. In kleine stukjes geknipt thallium („Kahlbaum”) werd in een kolf onder weinig water met een kleine overmaat sterk zwavelzuur op een waterbad gedigereerd. Het metaal gaat onder waterstofontwikkeling in oplossing. Deze oplossing verdunnen wij en dampten haar na filtratie in. Hierbij scheidden zich naalden van thallosulfaat af. Deze werden afgezogen en gedroogd. Wij bepaalden hiervan het sulfaat-gehalte en vonden 16.94 % en 16.99 %, berekend 17.05 %. Een waterige oplossing van dit zout behandelden wij bij kookhitte met bariumhydroxyde, zoodat het bariumsulfaat neersloeg. Na filtratie hielden wij een basisch reagerende vloeistof over, die thalliumhydroxyde bevatte. Deze werd met een waterige oplossing van pikrinezuur (praeparaat Merck puriss., dat wij nog éénmaal uit water omkristalliseerden) geneutraliseerd. Geschiedde deze neutralisatie bij kamertemperatuur, dan scheidde zich uit de oplossing terstond een aggregaat van fijne, gele, zijdeachtige naalden af. Lieten wij deze bij kamertemperatuur onder de moederloog staan, dan vormden zich na eenigen tijd enkele roode kernen, welke ten koste van het gele zout zeer langzaam groeiden. Van beide modificaties bepaalden wij het thalliumgehalte als sulfaat¹⁾

¹⁾ W. Crookes, Chem. News 8, 243 (1863).

en overtuigden ons daardoor van de zuiverheid der praeparaten.

0.2562 gr. pikraat leverden 0.1494 gr. $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 47.22\%$ Ti .

0.2235 gr. pikraat leverden 0.1301 gr. $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 47.14\%$ Ti .

Berekend voor Ti -pikraat: 47.26 % Ti .

C. Stabilisatieverschijnselen.

Daar thallopikraat als voorbeeld ons zeer geschikt toescheen om meer te weten te komen omtrent het stabiliseeringsproces als zoodanig, waren de volgende aanwijzingen van Descloiseaux en Lamy en van Rabe voor ons van veel belang. De eersten vermelden slechts, dat zij de gele kristallen met de moederloog herhaaldelijk tot $\pm 50^\circ \text{C}$. verwarmden, daarna weer afkoelden en dat daardoor de roode te voorschijn kwamen. Hoewel wij ons als volgt een plausible voorstelling van deze stabilisatie kunnen maken, ontveinzen wij ons niet, dat de gevolgde gedachtengang nog bewijs behoeft. Bij verwarmen kan de in groote overmaat aanwezige gele vorm, welke bovendien een volumineuze kristal massa vormt, gemakkelijk de benodigde stof leveren om den toestand van verzadiging te handhaven; er is immers slechts weinig van den rooden vorm aanwezig, terwijl bovendien deze in compacte kristallen optreedt. Bij afkoeling is er nu opnieuw gelegenheid tot afscheiding en groei van roode kernen, naast de natuurlijk zich ook afzettende gele kristallen. Men kan zich voorstellen, dat bij elke herhaling van deze bewerking de hoeveelheid rood pikraat ten koste van het gele toeneemt.

Rabe is met zijn aanwijzingen over de stabilisatie eenigszins uitvoeriger. Hij constateerde, dat onder uitsluiting van een oplosmiddel de gele vorm bij kamertemperatuur — dat is dus $\pm 30^\circ \text{C}$. beneden het overgangspunt — in het licht langzaam overging in den rooden. Wanneer hij de gele kristallen met oplosmiddelen bevochtigde, werd deze omzetting aanzienlijk versneld. Indien hij in twee reageerbuisen een warme verzadigde oplossing van thallopikraat op dezelfde wijze liet

afkoelen, terwijl als eenig verschil de eene oplossing wél, de andere niet aan het licht was blootgesteld, vond hij, dat er in de aan het licht geëxponeerde buis talrijke roode kristallen zich tusschen de eerst gevormde gele hadden afgescheiden. Meer aanwijzingen geeft ook hij niet.

In algemeene trekken komen voor waterige oplossingen onze waarnemingen met de bovengenoemde overeen. Alleen, waar het de omzetting in *drogen* toestand betreft, gaan wij niet met Rabe accoord. Een uit een waterige oplossing verkregen, met alcohol en aether gewasschen geel praeparaat, dat daarna geruimen tijd boven sterk zwavelzuur had gestaan, hebben wij reeds verscheiden jaren aan — weliswaar getemperd — licht blootgesteld zonder dat wij ook nog maar een spoor van stabilisatie hebben kunnen ontdekken. Deze zou dan immers aan den naar het licht toegekeerden kant hebben moeten aanvangen en dit zou door kleursverandering van het praeparaat al zeer gemakkelijk te constateeren zijn geweest. Ook de aanwezigheid van een opzettelijk toegevoegde roode kern heeft bij onze experimenten geen uitwerking ten gevolge gehad. Wanneer wij het pikraat in den gelen vorm bevochtigden met vloeistoffen, waarin het niet in oplossing gaat, zooals petroleum of xylol, kan men ook, nadat men er roode kernen ingebracht heeft, na enkele maanden nog geen vermeerdering van den rooden vorm ten koste van den gelen waarnemen. Een geringe invloed van het licht kan onder deze omstandigheden worden waargenomen. Aan het licht geëxponeerde praeparaten vertoonden een iets meer oranje kleur, dan die welke in het donker waren gehouden.

De geringe omzettingssnelheid van thallopikraat was ook geconstateerd door Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld¹⁾. Het pikraat gedraagt zich dus geheel anders dan het witte tin, waarvan door Ernst Cohen en C. van Eyk²⁾ is aangetoond, dat het ook in drogen toestand

¹⁾ Z. physik. Chem. 94, 458 (1920).

²⁾ Z. physik. Chem. 30, 601 (1899). Spec. pg. 619.

beneden het overgangspunt *na besmetting* met grauw tin snel stabiliseert. Van zeer groot belang voor het stabilisatieverschijnsel is een eveneens door *Cohen* en *Moesveld* verricht onderzoek¹⁾ naar de oorzaken, die het ontstaan van metastabiele vormen bevorderen c. q. mogelijk maken. Zij vonden, dat oplossingen van CdJ_2 in water, welke langen tijd in tegenwoordigheid van „Bodenkörper” geschud waren bij 30°C ., na eerst eenigen tijd verhit te zijn geweest tot 40 à 50°C ., steeds een kleiner soortelijk volume vertoonden dan met de verzadigingsconcentratie, welke *Cohen* en *H. R. Bruins*²⁾ in een vroeger onderzoek voor CdJ_2 bepaald hadden³⁾, overeenkwam. Het bleek aan *Cohen* en *Moesveld*, dat $\text{Cd}(\text{OH})_2$, dat zich bij de bereiding van CdJ_2 (door schudden van water met Cd en J_2 ⁴⁾ vormt en dat door de zeer geconcentreerde oplossingen van CdJ_2 in geringe hoeveelheden wordt opgenomen, voor dit merkwaardige verschijnsel verantwoordelijk moest worden gesteld. Weliswaar kwam bij dit onderzoek tevens voor den dag, dat CdJ_2 ook in een metastabielen (β -) vorm kon optreden, monotroop ten opzichte van α - CdJ_2 , maar deze dimorfie kon niet de verklaring geven voor de gevonden oplosbaarheidsverschillen. Terwijl de stabiele α -vorm en de — er naast ontstane — monotrope β -modificatie gezamenlijk met een oververzadigde⁵⁾ oplossing in aanraking zijn, vindt stabilisatie niet plaats. Dit is slechts mogelijk, doordat de α -vorm bij aanwezigheid van $\text{Cd}(\text{OH})_2$ niet verder groeit. Op grond van experimenten⁶⁾ komen zij tot de conclusie, dat het

¹⁾ Z. physik. Chem. 94, 482 (1920).

²⁾ Z. physik. Chem. 93, 43 (1919). Spec. pg. 56.

³⁾ Een later onderzoek — Z. physik. Chem. 94, 471 (1920) — leerde, dat dit stabiel α - CdJ_2 was.

⁴⁾ In \pm half gevulde schudfleschen, waarin dus ook nog lucht aanwezig was.

⁵⁾ Ten opzichte van den stabielen vorm, eventueel zelfs ten opzichte van den metastabielen vorm.

⁶⁾ Z. physik. Chem. 94, 496 (1920). Spec. § 18 van hun onderzoek.

oppervlak, waarop de kristallisatie moet plaats vinden door adsorptie van het hydroxyde daaraan, onwerkzaam geworden is. Is nu de concentratie der oplossing zooveel boven de verzadigingsconcentratie van den stabielen vorm gelegen, dat de oplosbaarheid van den metastabielen vorm overschreden is, dan eerst is de mogelijkheid gegeven voor kernvorming met daarop volgenden groei van dien β -vorm. Het aanwezige adsorbendum kan natuurlijk bij den β -vorm dezelfde rol spelen als bij den α -vorm, hetgeen nog grootere oververzadiging — in tegenwoordigheid van „Bodenkörper” — mogelijk maakt. Men kan op deze wijze dus een gebied van oververzadigings-toestanden verkrijgen, waarvan elk willekeurig punt aangezien zou kunnen worden voor een oplosbaarheidswaarde. Bij 30° C., bij welke temperatuur de oplosbaarheid 46.80 % bedraagt (berekend per 100 gram oplossing) verwezenlijkten bovengenoemde onderzoekers een oververzadiging van ongeveer 1.4 %. Soortgelijke oververzadigingsverschijnselen vonden Cohen en Moesveld ook bij loodnitraat¹⁾, waarbij loodhydroxyde dezelfde rol speelt als het cadmiumhydroxyde bij cadmiumiodide.

Door W. Reinders²⁾ zijn vertragingsverschijnselen in de stabilisatie van geel kwikiodide geconstateerd. Kleine verontreinigingen in de aceton, waarin hij oplosbaarheidsbepalingen van het iodide uitvoerde, bewerkten, dat de metastabiele gele vorm bleef bestaan. Trachtte hij in zuiveren aethylalcohol de oplosbaarheid van het gele iodide te bepalen, dan bleek dit onmogelijk, daar na zeer korten tijd stabilisatie intrad.

Voortbouwende o.a. op het werk van R. Marc³⁾ en zijn medewerkers werd door W. G. France⁴⁾ c.s. be-

¹⁾ Z. physik. Chem. 94, 501 (1920). Spec. § 24 e.v.

²⁾ Z. physik. Chem. 32, 494 (1900).

³⁾ Z. physik. Chem. 68, 104 (1910); 73, 685 (1910); 75, 710 (1911); 79, 71 (1912).

⁴⁾ Colloid Symposium VII John Wiley & Sons, New York (1930), pag. 59.

wezen, dat een dergelijke adsorptie inderdaad bestaat. Laatstgenoemden slaagden er in deze en de gevolgen ervan voor de groeisnelheid in letterlijken zin ad oculos te demonstreeren. Als adsorbenda gebruikten zij kleurstoffen, waarvan reeds bekend was ¹⁾ dat zij door sommige kristallen kunnen worden opgenomen. Zoodoende konden zij direct waarnemen of adsorptie inderdaad plaats vindt en of daarbij van een voorkeur voor bepaalde kristalvlakken sprake was. Zulks was inderdaad het geval, terwijl bovendien het gevolg dezer adsorptie tén opzichte van den kristalgroei nog zeer verschillend kan zijn. Dit stelden zij vast door de werkelijke groeisnelheid, d.w.z. de parallele verschuiving in gelijke tijden onder gelijke omstandigheden te meten. Zij verkregen hierbij zeer merkwaardige resultaten, waarvan wij de voor ons geval belangrijkste hier weergeven:

1. De adsorptie van een aantal kleurstoffen aan kristalvlakken is selectief, zoowel wat betreft het vlak als de kleurstof. Dus niet alle aan een kristal voorkomende vlakken adsorbeeren noodzakelijkerwijs kleurstof en zoo ze het doen, is het niet onverschillig, welke kleurstof men gebruikt.

2. De invloed, welke de geadsorbeerde stof op den habitus van het kristal uitoefent, is voor verschillende adsorbenda quantitatief zeer uiteenlopend. Zoo vond France b.v. voor de verhouding der groeisnelheden van het 100 en 111 vlak van kalium-ammoniumsulfaat $v_{100}/v_{111} = 1.61$, wanneer geen adsorbendum in de oplossing aanwezig was.

Toevoeging van 0.01 % Bismarck-bruin F bracht deze verhouding op 0.63, terwijl 0.01 % diamineblauw FF den groei van het 100 vlak volledig deed ophouden.

Dus ook hier treedt weer sterk het specifieke van het verschijnsel op den voorgrond.

Men kan zich dus ook zeer goed voorstellen, dat α - en

¹⁾ H. de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. [3] 41, 319 (1854).

β -modificaties van dezelfde stof zich bij aanwezigheid van hetzelfde adsorbendum zeer verschillend zullen gedragen.

Moet nu de moeilijke stabilisatie van het thallopikraat ook aan de aanwezigheid van dergelijke — momenteel nog onbekende — bijmengselen worden toegeschreven? Het heeft er allen schijn van.

Moge een merkwaardig voorbeeld illustreeren, hoe weinig wij van deze stabilisatiefactoren nog afweten. Op denzelfden dag bereidden wij uit twee porties van hetzelfde praeparaat thallohydroxyde door neutralisatie met twee porties van dezelfde pikrinezuuroplossing in twee gelijke uitgestoomde Jena-kolven (inh. 5 l.) thallopikraat. Beide kolven werden gelijktijdig op het dak van het laboratorium in het felle zonlicht geplaatst. Terwijl tijdens de neutralisatie in de eene kolf direct roode kristallen zich begonnen af te scheiden en er den volgenden dag practisch geen gele meer in te bespeuren waren, kwamen uit de oplossing in de andere kolf slechts — zooals gewoonlijk — gele te voorschijn. Gedurende eenige zomermaanden hebben wij deze laatste kolf op het dak in het zonlicht (voor zoover aanwezig) laten staan, zonder dat er een merkbare omzetting plaats vond. Zelfs na acht jaren, gedurende welke wij deze kolf in diffuus daglicht bewaard hebben, had zich nog slechts zeer weinig van het roode pikraat gevormd.

De boven beschreven ervaringen met hydroxyden als krachtige kristallisatie-belemmeraars hebben ons er toe gebracht allereerst de rol te bestudeeren van TlOH en Ba(OH)_2 , daar deze stoffen bij de bereiding gebruikt waren. Veel verwachtten wij hiervan niet, want bij de neutralisatie namen wij steeds een kleine overmaat pikrinezuur. Terwijl wij bariumverbindingen niet konden aantonen, gaven bovendien opzettelijke toevoegingen van Ba(OH)_2 of TlOH met het doel om hun eventueele werking als stabilisator na te gaan, niet het minste effect.

Merkwaardige verschijnselen doen zich ook voor, wanneer men een betrekkelijk sterke, oververzadigde oplossing, welke

men van dit pikraat gemakkelijk verkrijgen en ook houden kan, met *roode* kernen ent. Deze laatste waren verkregen door poederen van een rood praeparaat, dat door langdurige aanraking met de moederloog uit geel pikraat *volledig* gestabiliseerd was. Bij kamertemperatuur, dus in het stabiliteitsgebied van den *rooden* vorm, groeit dan de *gele* op de roode kern in naalden aan. Dat deze gele vorm, ook ver buiten zijn stabiliteitsgebied, zooveel gemakkelijker kristalliseert, is wel een treffende illustratie van W i. O s t w a l d s „Stufenregel”.

Wij hebben gemeend, dat het misschien mogelijk zou zijn door de juiste keuze van oplosmiddel na enting, den rooden of den gelen vorm naar verkiezing te doen kristalliseeren. Na vele oplosmiddelen ¹⁾ beproefd te hebben, waaruit, hetzij spontaan, hetzij na enting met gele of roode kernen, steeds de gele vorm zich afscheidde, meenden wij in een amylnalcoholpraeparaat van onbekende herkomst, dat in de verzameling van het v a n ' t H o f f-laboratorium aanwezig was, het gezochte gevonden te hebben. Hieruit kristalliseerde bij afkoeling, zoowel spontaan, als na enting met roode kernen, het pikraat in roode kristallen. Deze vertoonden niet den eigenaardigen blokvorm, welke anders den rooden kristallen eigen is, maar zij kwamen als roode naalden, oppervlakkig meer op de gele gelijkend (naar den *vorm*, wel te verstaan) voor den dag. Misschien moeten deze als een pseudomorfose worden opgevat of als kristallen, die een andere „dracht” gekregen hebben. Een nieuwe, grootere voorraad amylnalcohol bracht de ontgoocheling. Het verschijnsel bleek niet reproduceerbaar. Wel kregen wij bij deze proeven (met amylnalcohol n.l.) den indruk, dat de wijze van afkoeling een factor was, welke het ontstaan van den rooden vorm sterk beïnvloedde.

Bij toeval hadden wij gevonden, dat een geel praeparaat, dat zich onder de verzadigde oplossing bevond en waarin een

¹⁾ Waaronder vertegenwoordigers van de klasse der koolwaterstoffen, esters, organische zuren, alcoholen, aminen e.a.

spoortje ijzerhydroxyde was geraakt, in één nacht volledig was gestabiliseerd. Bij voortgezet onderzoek in deze richting kregen wij den indruk, door telling van het aantal kristallisatiecentra in kristalliseerende oplossingen, waaraan een spoortje $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was toegevoegd, dat de kernvormingsnelheid van geel en rood pikraat wel ongeveer gelijk was, maar dat de gele vorm in groeisnelheid achterbleef. Wij zouden hier dus een analogon van het cadmiumiodide-geval hebben, met dit verschil, dat de adsorptie van de verontreiniging hier aan den metastabielen vorm plaats vindt met als gevolg daarvan groote vermindering van de groeisnelheid. Of wij hierin echter tevens een stabilisatie door contactkatalyse met het ijzerhydroxyde moeten zien, is moeilijk uit te maken.

Bij herhaling van deze proeven stuitten wij ook weer op de moeilijkheid het verschijnsel te reproduceren.

Kristallisatieproeven, waarbij gelatine als verontreiniging in de oplossing was gebracht, gaven resultaten, gelijkende op die, welke met ijzerhydroxyde werden verkregen. Merkwaardig om te zien was hoe in het stijve gel de kristallisatie van enkele centra uit voortschreed. Er vormden zich hier, voor zoover op het oog kon worden beoordeeld, ongeveer gelijke aantallen kernen van geel en rood, de roode soms meer in den vorm van naalden, de gele als „dotjes” kristalaggregaat (Fig. 3 op de illustratiepagina). Deze twee modificaties bleven jarenlang naast elkaar bestaan, terwijl toch beide met het oplosmiddel in aanraking waren. Wanneer wij met zeer verdunde gelatine-oplossingen werkten (0.01—0.05 %), kregen wij steeds den indruk, dat bij snel afkoelen de roode vorm zich in overmaat afscheidde. Ook deze proeven hebben wij niet verder voortgezet, daar het niet mogelijk was reproduceerbare uitkomsten te krijgen.

In het van 't Hoff-laboratorium had men gemeend te constateeren, dat zoowel spoortjes ammonia als pyridine de stabilisatie van het pikraat bevorderen. Terwijl wij van het eerste een invloed niet konden constateeren, gaf het tweede ons merkwaardige resultaten. In sommige gevallen meenden

wij inderdaad een stabiliseerende werking te kunnen bepeuren, in andere bleef de snellere stabilisatie achterwege en kregen wij den indruk, dat zij niet sneller verliep dan wanneer men het zout zonder meer onder de verzadigde oplossing zou hebben laten staan. Wanneer men echter een droog rood praeparaat met pyridine bevochtigt, verkrijgt men een geel conglomeraat. Strijkt men dit uit op glas of filtreerpapier, dan verdampt hieruit pyridine, waarbij eerst een luchtdroog geel praeparaat ontstaat, dat den indruk maakt een zeer fijn poeder te zijn. Onder verder loslaten van pyridine begint het zich, eerst aan de randen, rood te kleuren en gaat in den loop van één dag weer in het roode over. Verricht men hetzelfde experiment, uitgaande van de gele modificatie, dan krijgt men via hetzelfde tusschenstadium hetzelfde eindproduct, zoodat wij hier dus een snelle stabilisatie hebben verkregen. Op verdere bijzonderheden over dit gestabiliseerde zout komen wij in Hoofdstuk V, pag. 69, nader terug.

HOOFDSTUK III.

AMMONIUMPIKRAAT.

A. Oudere Onderzoekingen.

Zooals reeds in Hoofdstuk I is vermeld, was het bestaan van het roode en gele ammoniumpikraat bekend. Het eerst wordt de roode vorm genoemd door A. Cahours¹⁾ en telkens vindt men er daarna in de literatuur weer melding van gemaakt. Zoo weten o.a. V. von Lang²⁾, O. Silberrad en H. A. Phillips³⁾, O. Anselmino⁴⁾ en G. C. Hale⁵⁾ van het voorkomen ervan. Meestal wordt het echter als geel beschreven, o.a. door E. Chevreul⁶⁾ Justus von Liebig⁷⁾, J. B. A. Dumas⁸⁾, R. F. Marchand⁹⁾ en G. Jerusalem¹⁰⁾ en door de bovengenoemde onderzoekers; slechts van deze gele kristallen vindt men dan ook kristallografische data. Behoudens enkele oudere gegevens van von Lang¹¹⁾ en A. Handl¹²⁾, die waarschijnlijk aan uit waterige oplossing verkregen kristallen hun metingen verrichtten, vindt men meer uitvoerige kristallografische data van H. Baumhauer¹³⁾,

¹⁾ Ann. Chim. [3] 25, 25 (1849).

²⁾ Sitz. Akad. Wiss. Wien 31, 112 (1858).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 474 (1908).

⁴⁾ Ber. 41, 2996 (1908).

⁵⁾ Army Ordnance, Washington D. C., VI, 39 (1925).

⁶⁾ Ann. chim. [I] 72, 126 (1809).

⁷⁾ J. Chem. Phys. (Schweigger) 49, 373 (1827).

⁸⁾ Ann. chim. [IV] 2, 230 (1855).

⁹⁾ J. prakt. Chem. [I] 23, 370 (1841).

¹⁰⁾ J. Chem. Soc. 95, 1278 (1909).

¹¹⁾ noot 2.

¹²⁾ Sitz. Akad. Wiss. Wien 32, 256 (1858).

¹³⁾ Z. Kryst. Mineral. 49, 125 (1911).

opgenomen aan fraaie groote kristallen (Fig. 4), welke uit acetone verkregen waren. Het gele ammoniumpikraat bleek te behooren tot het rhombische stelsel. De kristallen waren meestal bipyramidaal $a : b : c = 0.6799 : 1 : 0.3600$. De meest voorkomende vlakken waren het 010, 100, 121 en 110 vlak.

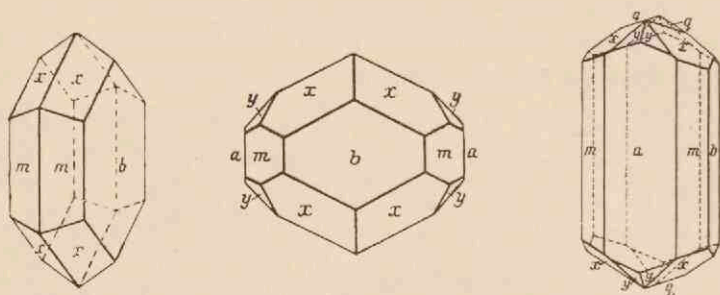


Fig. 4.

Ontleend aan : P. Groth, *Chemische Krystallographie*, IV, Leipzig, 1917.

Von Lang noemt in zijn onderzoek wel het voorkomen van roode strepen op sommige plaatsen der kristallen, maar Baumhauer spreekt er in het geheel niet over. Hij heeft er blijkbaar geen roode individuen bij gehad. Dit is waarschijnlijk, gezien de wijze, waarop zijn kristallen verkregen waren (uit acetone nl., vgl. hieronder).

B. Bereiding.

Bij een systematisch onderzoek naar de voorwaarden voor het ontstaan van den „rooden vorm” bleek ons al spoedig, dat deze slechts dan kon worden verkregen, wanneer er een overmaat ammoniak in de vloeistof aanwezig was. Ook Anselmino en Hale deelen in hun publicaties mede, dat een overmaat NH_3 noodzakelijk is. Wij gingen als volgt te werk: Aan een bij 80 à 90°C . verzadigde waterige oplossing van pikrinezuur voegden wij sterke ammonia toe, totdat de vloeistof duidelijk basisch reageerde. Daartoe gebruikten wij ongeveer tweemaal de berekende hoeveelheid ammoniak. Daar het ammoniumpikraat bij hogere temperatuur beter oplosbaar is dan het pikrinezuur zelf, maakte het

niet veel uit of er bij het begin der neutralisatie misschien nog pikrinezuur als „Bodenkörper” aanwezig was. Wel zorgden wij er steeds voor, dat de verzadigde oplossing, uit welke het praeparaat bij afkoeling zich moest afzetten, volkomen helder was. Daartoe filtreerden wij door een warm-watertrechter. Bij ongestoorde, langzame afkoeling van deze oplossing kwamen hieruit zeer fraaie, roode, plaatvormige kristallen te voorschijn, waaraan één vlak (later bleek dit het 010 vlak te zijn) sterk ontwikkeld was. Koelden wij snel, of roerden wij tijdens het afzetten in het praeparaat, dan werden er steeds kleine gele (of soms licht-oranje) kristallen verkregen. Omkristalliseeren uit water gaf ons steeds een geel praeparaat. Dit laatste is in tegenstelling met de mededeeling van C a h o u r s, die meende, dat door toevallige omstandigheden nu eens rood, dan weer geel bij kristallisatie kon optreden. Onze waarnemingen kwamen echter overeen met die van A n s e l m i n o, die ook steeds bij omkristalliseeren van een rood praeparaat gele kristallen zag optreden. Zeer fraaie roode praeparaten kan men ook verkrijgen, door geel ammoniumpikraat uit verdunde ammonia om te kristalliseeren. Ten einde een langzame koeling te bewerkstelligen, gebruikten wij D e w a r-glazen. Bij het gebruik van gewone beker glazen verkregen wij niet altijd zulke donker-roode praeparaten. Soms waren ze geel-oranje tot oranje-rood; eigenlijk kan men alle kleurschakeeringen tusschen geel en rood te zien krijgen. De snelheid van afkoeling schijnt hierbij een voorname rol te spelen.

Men zou geneigd zijn om het bestaan van dit kleursverschil, de kleurenanalogie met het roode en gele thallopikraat, het voorkomen van polymorfie bij de pikraten der aminen en der quaternaire ammoniumbasen (R i e s), alsook het feit, dat de roode vorm¹⁾ slechts met een kunstgreep verkregen kan worden, als evenzoo vele aanwijzingen voor polymorfie op te

¹⁾ Wij spreken van „vorm”, zonder dat wij hiermee willen aangeven, dat wij werkelijk met fysieke isomerie te doen hebben.

vatten. Houdt men nu ook nog rekening met het gedrag van den rooden vorm onder het verwarmingsmicroscop — waarbij men, langzaam verwarmende, naast een sublimatieverschijnsel de roode kristallen op een gegeven moment onder uiteenvallen in gele ziet overgaan — en het steeds voorkomen van den gelen vorm bij omkristallisatie uit waterige oplossingen, dan voelt men groote neiging om in physische isomerie de verklaring van dit alles te zoeken.

Het ammoniak zou dan hier de rol van „agent minéralisateur” of „Lösungsgenosse” spelen, echter in dezen zin, dat het niet het kristallisatieproces als zoodanig inleidt, maar het kristalliseeren van een bepaalden vorm op den voorgrond brengt ¹⁾).

Door E. T. Allen en medewerkers²⁾ is voor het FeS_2 , dat, zooals bekend, in twee vormen — markasiet en pyriet — kan optreden, bewezen, dat het stabiele pyriet steeds uit warme alkalische oplossingen voor den dag komt, terwijl markasiet slechts uit koude zure oplossingen kan worden verkregen. Hier zou men dus in de OH-, resp. H-ionen het „agent minéralisateur” kunnen zien. Bij ZnS ³⁾, dat in den stabielen sphalerietvorm en in den metastabielen wurtzietvorm kan optreden, vonden zij denzelfden invloed van het milieu.

C. Analyse.

Allereerst overtuigden wij ons ervan, dat wij inderdaad met hetzelfde chemische individu te maken hadden, door van de beide vormen zoowel een stikstof- als een ammoniakanalyse te verrichten. De praeparaten, van welke wij uitgingen, waren zeer fijn gepoederd en boven zwavelzuur in vacuo scherp gedroogd. Het stikstofgehalte bepaalden wij volgens de

¹⁾ Voor literatuur zie: P. Niggli, Geol. Rundschau 3, 472 (1912).

²⁾ E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston en E. S. Larsen, Z. anorg. Chem. 76, 201 (1912).

³⁾ E. T. Allen, J. L. Crenshaw en H. E. Mervin, Z. anorg. Chem. 79, 125 (1912).

methode van D u m a s (waarbij wij voorzorgen namen voor een gelijkmatige verbranding der stof) en vonden hiervoor:

geel: 22.76 %, 22.55 %
 rood: 22.86 %, 22.76 %
 berekend: 22.76 %

Een geel praeparaat, dat door verhitten uit het roode verkregen was, gaf ons voor het stikstofgehalte:

22.23 % 22.09 %

Klaarblijkelijk heeft hier een begin van ontleding plaats gevonden.

Het ammoniakgehalte bepaalden wij door een gewogen hoeveelheid stof met een overmaat loog te koken en het ontwijkende ammoniakgas in zwavelzuur van bekende sterkte op te vangen. Door terugtitreeren met ammonia was het mogelijk de aan het zwavelzuur gebonden ammoniak te berekenen. Wij vonden voor:

geel: 7.01, 6.97, 7.11, 6.85 %
 rood: 7.33, 7.04, 7.05, 7.04 %
 berekend: 6.93 %

Eenig verschil is er tusschen de beide vormen wel, met dien verstande, dat zoowel de stikstof- als de ammoniakbepaling voor het roode zout iets hooger uitvallen, maar wij meenden hier toch niet te veel waarde aan te mogen hechten.

Wij moeten er hier nog op wijzen, dat men bij het vrij maken van ammoniak bij de analyse daarvoor niet een te groote overmaat NaOH mag gebruiken. Een stel blanco proeven, met groote overmaat loog, aan pikrinezuur, dat geen ammoniak zou mogen leveren, verricht, gaven als resultaat $\pm 4.5\%$ NH_3 . De vloeistof werd hierbij donkerrood gekleurd. Het is ons achteraf gebleken, dat deze afsplitsing van ammoniak uit pikrinezuur bij koken met sterke basen reeds bekend was o.a. aan E. W e d e k i n d

en J. Haeussermann¹⁾). Wanneer wij ongeveer vijf maal de berekende hoeveelheid loog gebruikten, bleven de oplossingen mooi heldergeel en verkregen wij goed overeenstemmende bepalingen.

Mogelijk ware het geweest, dat het kleursverschil werd teweeggebracht, doordat bij het roode praeparaat per molecuul ammoniumpikraat een tweede molecuul ammoniak zou zijn gebonden. Hiervoor zijn in de literatuur inderdaad aanwijzingen te vinden.

A. Reichler²⁾ vindt een mono-ammoniak ammoniumpikraat bij ongeveer 0° C., waarvan hij ook analysecijfers geeft. Helaas geeft hij hiervan de kleur niet op. Wel merkt hij, dat bij $\pm 25^\circ$ C. „kaum eine Spur“ ammoniak door het pikraat wordt opgenomen. Dit laatste is echter in lijnrechte tegenspraak met hetgeen door A. Korczynski³⁾ gevonden werd, die bij kamertemperatuur het optreden van een verbinding van 2 moleculen ammoniak met 1 molecule pikrinezuur constateerde. Ook W. Suida⁴⁾ vindt, dat er verbindingen van 1 molecuul pikrinezuur met 1 of 2 moleculen base i.c. paratoluidne en 2 naftylamine bestaan. De verbindingen 1 zuur op 2 base vertoonen daarbij een dieproode kleur. Bij geen onzer praeparaten hebben wij, op de bovengenoemde wijze analyseerend, ooit aanwijzingen voor een andere stoichiometrische verhouding dan één zuur op één base gevonden.

D. Dilatometrisch onderzoek.

Het eigenaardig gedrag van het roode ammoniumpikraat onder het verwarmingsmicroscop in aanmerking nemende, hebben wij getracht dilatometrisch een overgangspunt te vinden. Bij Hale vonden wij een aanwijzing, welke met

¹⁾ Ber. 35, 1133 (1902).

²⁾ Ber. 17, 2263 (1884).

³⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau (1908), pag. 633.

⁴⁾ Ber. 41, 1908 (1909).

onze eigen waarnemingen ongeveer overeenstemde, n.l. dat de kleursverandering rood \rightarrow geel bij $\pm 150^\circ$ C. plaats vindt. Wanneer wij n.l. een met het roode zout gevulden dilatometer (inhoud ± 50 cc.), nadat deze op 150° C. verhit was geweest, openden, bleek het praeparaat lichter van kleur te zijn geworden. Dit was niet het gevolg van het zich vormen van kleinere kristallen door decrepiteren, hetgeen immers ook de kleur van rood naar geel verschuift ($K_2Cr_2O_7$ b.v.), maar de kristalindividuen zelf waren geler geworden. Merkwaardig was de vrij sterke gasontwikkeling van den inhoud van den dilatometer bij deze temperatuur, welke niet gezocht kon worden in de vulvloeistof. Hiervoor gebruikten wij nl. paraffine-olie, welke gedurende langen tijd op 300° C. verhit was geweest. Deze gasontwikkeling maakte dan ook een eenigszins behoorlijk aflezen onmogelijk, zoodat wij geen volume-temperatuur-diagram van het pikraat hebben kunnen uitzetten. Het gas, dat door het praeparaat werd afgegeven, bleek rood lakmoespapier blauw te kleuren, vermoedelijk was het dus ammoniak. Merkwaardig is echter, dat analyses van het omgezette praeparaat voor het ammoniakgehalte toch weer dezelfde waarden gaven als die van het onomgezette. Drie bepalingen gaven resp. 7.00 %, 6.95 % en 7.04 %. Berekend 6.93 %.

Ontleding kan dus blijkbaar niet de oorzaak van de gasontwikkeling zijn. Wij komen in Hoofdstuk VI hierop terug.

Indien er eenige omzetting rood \rightarrow geel of omgekeerd plaats vindt, zou men deze, zoo ze tenminste verbonden is met volumeverandering, ook moeten kunnen waarnemen aan het „loopen” van den dilatometer, zooals we dit b.v. bij het thallopikraat gevonden hadden¹⁾. Om dit na te gaan vulden wij een dilatometer (± 50 cc. inhoud) voor de helft met geel, voor de helft met rood ammoniumpikraat (beide iets vochtig

¹⁾ Zie Ernst Cohen, Physico-Chemical Metamorphosis, New York 1928, pag. 55. Het overgangspunt bepaalden wij op 44° C.

om een eventueele omzetting te vergemakkelijken). Dezen hebben wij gedurende een maand op constante temperatuur (40° C.) gehouden. De stand van de vloeistof in de capillair veranderde hierbij niet. Het uitblijven van een omzetting mag echter niet als het niet mogelijk zijn ervan geïnterpreteerd worden. Immers, het thallopikraat gedraagt zich op dezelfde wijze, wanneer men het beneden het overgangspunt — 44° C. — dilatometrisch onderzoekt. Eerst er boven, wanneer de omzetting rood → geel optreedt, kan men bij lang voortgezet observeeren (enkele maanden) een regelmatige, zeer geringe verandering van den vloeistofstand in de capillair waarnemen.

Daar het roode ammoniumpikraat volgens Hale¹⁾ een grootere brisantie vertoont dan het gele ($\pm 15\%$ meer scherven onder gelijke omstandigheden), meende deze, dat de roode vorm een grootere negatieve vormingswarmte zou hebben dan de gele. Ten einde ons zelf een indruk over de explosieve eigenschappen te kunnen vormen, hebben wij in deze richting een onderzoek ingesteld.

E. *Slaggevoeligheid en Brisantie.*

De directie van het Scheikundig Laboratorium der Artillerie Inrichtingen aan de Hembrug stelde ons welwillend in de gelegenheid vergelijkende proeven over de slaggevoeligheid en de brisantie, zowel van rood en geel ammoniumpikraat, alsook van rood en geel thallopikraat te verrichten.

Wij bepaalden met een gewicht van 10 kg, dat langs een in den muur gemetselde geleibaan van verschillende hoogten op een stalen onderlaag kon vallen (valhamer van H. Kast) de hoogte, tot welke men het gewicht moest brengen opdat het, vallende, een bepaalde (telkens gelijke) hoeveelheid pikraat juist tot explosie kon brengen. Het pikraat was verpakt in kleine stanniolblaadjes, 3 × 3 cm., zoodanig gevouwen, dat wij een praeparaat verkregen 1 × 1 cm.; dit werd zoo-

¹⁾ Army Ordnance, Washington D. C., VI, 39 (1925).

danig op de onderlaag gelegd, dat het pikraat slechts door een enkele dunne laag bladtin van het vallende gewicht gescheiden was.

Onze resultaten, uit een reeks proefnemingen verkregen, waren als volgt:

rood TI-pikraat explodeert bij een valhoogte van ± 17 cm.
 geel „ „ „ „ „ „ „ „ ± 12 cm.

Tusschen den stabielen en den metastabielen vorm bestaat dus een *duidelijk verschil* van ± 5 cm. valhoogte bij gebruikmaking van een gewicht van 10 kg.

rood ammoniumpikraat explodeert bij een valhoogte van $\pm 17\frac{1}{2}$ cm.
 geel ammoniumpikraat explodeert bij een valhoogte van ± 17 cm.

Hier bestaat er tusschen de beide vormen *practisch geen verschil*. De proeven werden zooveel mogelijk achter elkaar verricht. Tusschen elke reeks proeven bepaalden wij de valhoogte van den hamer, welke noodig was om een bepaald pikrinezuurpraeparaat tot explosie te brengen. Deze valhoogte bleef binnen de proeffout, ± 2 cm., constant (17 à 18 cm.). Temperatuur en vochtigheidsgraad varieerden tijdens onze proefnemingen ook slechts weinig.

De brisantie hebben wij gemeten met behulp van het loodblok van Trauzl, door de hoeveelheden explosieve stof te bepalen, welke eenzelfde bruto uitbuiking, 275—300 cc., van de in deze blokken geboorde — gelijke — holten veroorzaken. Wij berekenden hieruit de krachtgetallen op de door R. Neubner¹⁾ voorgestelde wijze. Hierbij bleek, dat het thallopikraat niet onder de brisante stoffen mag worden gerangschikt. Immers, het krachtgetal was slechts gem. ± 225 voor den rooden vorm. Met het oog op de kostbaarheid van het praeparaat en de gietkosten der blokken, hebben wij geen verdere proeven met deze stof genomen.

¹⁾ Z. Ges. Schiess. Sprengstoff. 23, 1, 53, 82 (1928).

Rood ammoniumpikraat leverde als krachtgetallen: 317 en 319. Geel: 317 en 322. Een bepaling, welke de waarde 338 leverde, moet waarschijnlijk aan inwendige scheuren van het loodblok worden toegeschreven¹⁾. Ook hier dus weer niet een duidelijk verschil.

Na enkele proeven met de pikraten genomen te hebben, bepaalden wij telkens opnieuw de brisantie van het boven reeds genoemde pikrinezuur-praeparaat. Het krachtgetal hiervan varieerde van 370 tot 375.

Wij willen niet nalaten ook op deze plaats onzen hartelijken dank te betuigen aan Ir. A. J. der Weduwen, Hoofd van het Scheikundig Laboratorium der Artillerie Inrichtingen, voor zijn bereidwilligheid om dit onderzoek mogelijk te maken en tevens aan Dr. A. P. J. Hoogeveen en Dr. C. W. van Hoogstraten voor hun aanwijzingen bij de uitvoering ervan.

F. Thermische analyse.

Zooals wij boven reeds hebben vermeld, meende Hale, dat de roode vorm een grootere negatieve vormingswarmte zou hebben dan de gele. Een thermische analyse der stof zou dit moeten kunnen aantoonen.

Uit een voorproef was ons gebleken, dat de stof gedurende eenigen tijd op 130° C. verhit, nog rood bleef, bij 150° C. echter gedurende denzelfden tijd verhit, geel werd. Tusschen deze twee temperaturen hebben wij eenige malen een thermische analyse uitgevoerd (verwarmingsnelheid $\pm 0.2^\circ$ C. per minuut). Terwijl het praeparaat na afloop der analyse steeds geel uit het apparaat kon worden genomen, was er toch niet eenige discontinuïteit in de verwarmingskromme te zien.

G. Oplosbaarheidsbepalingen.

Door oplosbaarheidsbepalingen der beide vormen uit te voeren, hebben wij getracht een bewijs voor polymorfie te

¹⁾ Wij verriichten alle proeven met ammoniumpikraat op denzelfden dag.

kunnen leveren. Bij 22° C., dus ruim 100° beneden het gebied (130°—150° C.) waarbinnen aanwijzingen voor polymorfie bestaan, vermoedden wij wel eenig verschil in oplosbaarheid te kunnen vinden, indien hier inderdaad sprake zou zijn van polymorfie. De resultaten van deze bepalingen waren:

geel: 1.303 en 1.305 g in 100 g oplosmiddel
 rood: 1.307 en 1.305 „ „ 100 „ „

Deze bepalingen werden verricht op de wijze, die door C o h e n en medewerkers gewoonlijk wordt gevolgd ¹⁾. Wij bepaalden de droge stof door verdampen van het water bij kamertemperatuur, terwijl lucht overgezogen werd. Bij indampen op een waterbad, sublimerde de stof in de buis, door welke de waterdamp afgevoerd werd. Ook hier weer binnen de fouten der metingen dezelfde oplosbaarheid der beide vormen.

H. *Dichtheidsbepalingen der vaste stof.*

Daar bij het thallopikraat een slechts nauw merkbaar verschil in de oplosbaarheid der beide vormen, daarentegen een behoorlijk verschil in de dichtheid in vasten toestand bestaat, hebben wij zowel van het gele als van het roode ammonium-pikraat de dichtheden bepaald. Inderdaad vonden wij hier kleine verschillen. Als pyknometer-vloeistoffen gebruikten wij zowel paraffine-olie als petroleum; in beide gevallen vonden wij kleine verschillen in dichtheid. Onze keuze der pyknometer-vloeistoffen was op bovengenoemde stoffen gevallen in verband met een onderzoek van N. W. H. A d d i n k ²⁾, waarbij gebleken was, dat de „dichtheid” van eenzelfde praeparaat loodoxyde varieerde — onder overigens gelijke omstandigheden — afhankelijk van de gebruikte pyknometer-vloeistof. Hem bleek, dat de oorzaak hiervan gelegen was in

¹⁾ Z. physik. Chem. 93, 43 (1918); H. G o e d h a r t, Dissertatie Utrecht 1932, pag. 10 en 11.

²⁾ Dissertatie Utrecht 1933.

een optredend chemisme tusschen de vaste stof en verontreinigingen van de pyknometer-vloeistof of (en) in een niet volledig bevochtigen van de vaste stof door deze vloeistof.

Addink geeft een tabel¹⁾, waarin zijn opgenomen de dichtheden, welke voor eenzelfde praeparaat PbO zijn gevonden, wanneer hij pyknometer-vloeistoffen gebruikt met verschillende (relatieve) grensvlakspanning. Hieruit kozen wij die stoffen, welke hem de best overeenstemmende resultaten hebben gegeven.

Zooals reeds boven vermeld, waren dit paraffine-olie en petroleum. Van het petroleumpraeparaat²⁾ bepaalden wij de dichtheid en vonden $d_{40}^{19^{\circ}}$: 0.81087 resp. 0.81089. Gem. 0.81088; voor de paraffine-olie $d_{40}^{19^{\circ}}$: 0.87313 en 0.87311. Gem. 0.87312. De dichtheidsbepalingen geschiedden op de bekende wijze³⁾; echter gebruikten wij in tegenstelling met Addink geen weegflesch, daar ook de petroleum practisch niet door de capillair verdampt, mits men deze tot het moment der weging met een houten prop stopt.

Onze pyknometers hadden elk een inhoud van ongeveer 6 cc. Allereerst bepaalden wij van een luchtdroog, ongepoederd praeparaat van geel ammoniumpikraat (hetwelk uit zeer kleine kristallen bestond), de dichtheid, onder gebruikmaking van petroleum en paraffine-olie als vulvloeistof. Met beide vloeistoffen verkregen wij voor dit praeparaat een zeer behoorlijke overeenstemming. Wij vonden voor $d_{40}^{19^{\circ}}$:

met petroleum:	1.701 ⁷ en 1.700 ⁸
met paraffine-olie:	1.701 ⁵ en 1.701 ¹

Daar de kans op insluitsels in kristallen altijd groot is, hebben wij verder uitsluitend het soortelijk gewicht van fijn gepoederde praeparaten bepaald. Hierbij bleek, dat poederen in een agaten mortier gedurende vijf minuten niet voldoende

¹⁾ Dissertatie Addink pag. 61, Tabel XIII.

²⁾ Evenals de paraffineolie welwillend door Addink afgestaan, waarvoor wij hem ook hier hartelijk dank zeggen.

³⁾ Zie Dissertatie Addink, Utrecht 1933, pg. 19 en 20.

was. Eerst na een kwartier poederen en scherp drogen boven P_2O_5 in vacuo, verkregen wij overeenstemmende resultaten. Hierbij mogen wij opmerken, dat het roode praeparaat bij deze bewerking geel wordt en nauwelijks meer te onderscheiden is van een gepoederd geel praeparaat. Bij het poederen van rood thallumpikraat treedt ook een sterke kleursovergang naar geel in, zonder dat men echter ooit zoo'n praeparaat zal kunnen verwarren met een gepoederd geel (vgl. het gedrag van $K_2Cr_2O_7$ bij poederen).

De hoogste waarden, welke wij voor het gele ammonium-pikraat na behandeling op bovenstaande wijze verkregen, waren:

$$d_{40}^{19^{\circ}}: 1.712^s; 1.712^s; 1.712^t. \text{ Gem. } 1.712^s.$$

Voor het roode zout vonden wij als hoogste waarden:

$$d_{40}^{19^{\circ}}: 1.716; 1.717.$$

Als regel bleken roode praeparaten na poederen en scherp drogen een dichtheid te bezitten van 1.713 met een nauwkeurigheid van een eenheid in de laatste decimaal.

Merkwaardig hierbij is het iets hooger s.g. van den rooden vorm, wat wij meenen te mogen toeschrijven aan het zooveel gemakkelijker fijn poederen der groote broze kristallen. De gele vorm, welke in het algemeen fijner kristalliseert, geeft bij poederen den indruk iets „vettiger” te zijn, waardoor men meer het wrijven van vlakken over elkaar dan werkelijke poedering bereikt.

Ook bij één enkel, toevallig verkregen, zeer fijn rood praeparaat, waarvan de deeltjes meer tot schubben waren samengegroeid, constateerden wij het vettige aanvoelen. Zelfs bij een zeer lang poederen was het ons niet mogelijk het praeparaat geel te krijgen, wat ons bij de meer grove monsters steeds gelukte. Wij vermochten niet de dichtheid hooger te brengen dan $d_{40}^{19^{\circ}}: 1.712^s; 1.712^t$.

Overziet men het geheel van resultaten, verkregen met de boven beschreven methoden bij den „rooden” en „geelen

vorm", dan vindt men onderlinge verschillen in de constanten, welke het zeer moeilijk maken om polymorfie als bewezen te beschouwen. Men kan zich moeilijk losmaken van de onderstelling, dat deze kleine verschillen, zoo zij niet aan onvermijdelijke fouten der meting moeten worden toegeschreven, toch te danken zijn aan subtiele oorzaken, zooals b.v. door *Addink* zijn gevonden bij *zijn* dichtheidsbepalingen.

Een meer directe methode om eventueele polymorfie aan te toonen, moet daarom ter hand worden genomen.

HOOFDSTUK IV.

ONDERZOEK MET RÖNTGEN-STRALING.

Zooals reeds is opgemerkt, moet men onder physische isomerie verstaan het optreden van een gekristalliseerde chemische stof in meer dan een kristalvorm. In den vorm van het kristal komt tot uiting de neiging van een kristalliseerende stof om volgens bepaalde regelmatige patronen een ruimte-vulling voort te zetten. Deze, in de kristallografie reeds lang bestaande, beschouwingswijze (R. J. Haüy) heeft haar experimenteele bevestiging gevonden door de Röntgenanalyse van kristallen, waardoor het mogelijk gebleken is in talloze gevallen de afmetingen van de elementaire cel te bepalen, door welker voortdurende herhaling ten slotte het waarneembare kristal tot stand komt.

In het dubieuze geval van het ammoniumpikraat hebben wij dan ook getracht langs den weg der Röntgen-analyse een oplossing te vinden.

Dit onderzoek kunnen wij in drie gedeelten splitsen.

A. Allereerst hebben wij met een eenvoudige opstelling zoowel van rood als van geel ammoniumpikraat Debye-Scherrer-foto's genomen, omdat, wanneer groote verschillen hierin zouden zijn opgetreden, de kwestie „modificatie of niet” terstond zou zijn uitgemaakt.

B. Toen ons echter bleek, dat er niet sprake was van groote verschillen, zijn wij overgegaan tot de Röntgen-spectrografische methode van Bragg.

C. Ten slotte hebben wij met een zeer verbeterde camera-en opnemingsstechniek wederom Debye-Scherrer-foto's

genomen, welke, met behulp van de met de Bragg-methode verkregen gegevens, ons in staat stelden, een beslissing te nemen omtrent een eventueele identiteit der elementaire cellen. Tevens was het ons nu mogelijk uit de foto's der beide „vormen” de dichtheid af te leiden.

ad A. Oudere foto's volgens de methode van Debye-Scherrer.

Over de foto's, welke wij in het eerste gedeelte van ons onderzoek hebben verkregen, kunnen wij kort zijn, omdat later (zie ad C.) nieuwe opnemingen zijn gemaakt met een veel verbeterde techniek. Oogenschijnlijk waren deze foto's identiek. Aan deze identiteit mochten wij, helaas, echter niet een beslissende waarde toekennen. Wij beschikten toen nog slechts over een opstelling, welke een betrekkelijk geringe intensiteit der Röntgen-straling leverde; dit bracht mee, dat de diafragma-opening vrij groot moest zijn, zoodat de breedte van de lijnen nogal aanzienlijk was. De geringe absorptie der uit lichte atomen opgebouwde stof accentueerde nog dit verschijnsel van verbreeding der lijnen. Men heeft hier nu te doen met stoffen, welke een grooten lijnenrijkdom vertoonen, hetgeen bij gebruik van ons diafragma aanleiding gaf tot samenvloeien der lijnen tot banden. Wij hebben, daar quantitative meting vrijwel uitgesloten was, zoo goed mogelijk getracht een visueele beoordeeling van deze mogelijke identiteit te krijgen. Dit deden wij op de volgende wijze: Van de verkregen foto's maakten wij negatieven op Röntgen-film. Deze sneden wij door volgens een lijn, evenwijdig aan de lange zijde der film en wel zoo, dat de interferentielijnen hierop zoo goed mogelijk in twee symmetrische helften werden verdeeld. Deze twee helften, respectievelijk van een film van het roode en van het gele pikraat, werden tegen elkaar gepast en vervolgens maakten wij van het geheel een afdruk op fotografisch papier. De beide helften bleken lijn voor lijn en band voor band volkomen op elkaar te passen, hetgeen vooral

goed zichtbaar was, wanneer men deze foto's onder een kleinen hoek beschouwde. Hierbij moet opgemerkt worden, dat de foto van den gelen vorm aaneengesloten lijnen, die van den rooden daarentegen meer „stippen” vertoonde, hetgeen toegeschreven moet worden aan het feit, dat wij het roode praeparaat minder verbrijzeld hadden, daar bij fijn poederen dit geel zou zijn geworden (pag. 35). Een duidelijk verschil tusschen de beide foto's kwam, op deze wijze handelende, dus niet aan het licht. Wij hebben ter contrôle Debye-Scherrer-foto's genomen van een nauw verwante verbinding, waarvan de physische isomerie onomstootelijk vaststaat, i.c. van Tl-pikraat. Hier treedt een zeer duidelijk verschil op. Voor de resultaten, uit deze foto's afgeleid, verwijzen wij naar Hoofdstuk V.

Bij het ammoniumpikraat moet echter de mogelijkheid worden opengelaten, dat deze twee modificaties Debye-Scherrer-foto's geven met betrekkelijk geringe verschillen in plaats en intensiteit der lijnen, welke wij dus op bovenbeschreven wijze niet op het spoor konden komen. Er bestaat echter een veel ernstiger bezwaar om, nu de foto's niet een duidelijk verschil toonen, polymorfie uit te sluiten. Het is n.l. noodig de stoffen in gepoederden vorm te onderzoeken. Dit nu is niet zonder bedenking. Wanneer men een praeparaat poedert, oefent men feitelijk een sterken plaatselijken druk uit. Indien beide modificaties een verschil in soortelijk volume vertoonen, wordt door druk het overgangspunt verschoven, waardoor de mogelijkheid van omzetting is gegeven. Dat deze omzetting inderdaad kan optreden, moge blijken uit den overgang van wurtziet in sphaleriet, die door A. Schlee en H. Gantzkow¹⁾ uitsluitend door poederen werd tot stand gebracht. Indien dit verschijnsel ook hier optreedt, kan een vóór de opneming mogelijk aanwezig verschil in modificatie verdwenen zijn. Verder bestaat de mogelijkheid, dat een dergelijk proces gedeeltelijk optreedt of dat de roode

¹⁾ Z. f. Phys. 15, 184 (1923).

of gele vorm eigenlijk geen zuivere modificaties zijn, maar een mengsel van twee. In dit geval is een betrekkelijk groot percentage van het individu, dat in geringere hoeveelheid aanwezig is, noodig om zijn tegenwoordigheid door lijnen op de foto's te verraden¹⁾.

Ook een eventuele mengkristalvorming zou een (slechts geringe) verschuiving der lijnen kunnen veroorzaken, welke bij onze bovengenoemde foto's vermoedelijk aan de waarneming zou ontsnappen. De wijze, waarop ammoniumpikraatkristallen zich kunnen afscheiden uit de oplossing en de wijze, waarop zij daarin kunnen voortgroeien, kunnen aanwijzingen zijn voor de mogelijkheid van het bestaan van mengkristallen. Men kan n.l. uit oplossingen van ammoniumpikraat niet alleen gele en roode individuen verkrijgen, maar ook praeparaten, welke alle kleurschakeeringen tusschen die twee uitersten vertoonen (zie pag. 25). Hoe de kleur van het praeparaat zal zijn, kan men niet voorspellen. Op dezelfde wijze bereide oplossingen, welke dus dezelfde overmaat ammoniak bevatten, leverden nu eens een diep-rood, dan weer een oranje praeparaat. Behalve deze geleidelijke kleursveranderingen tusschen verschillende kristallen kan men ook „kleursprongen” te zien krijgen in één kristal, wanneer men een rood individu in een verzadigde oplossing van ammoniumpikraat in aceton langzaam laat groeien. In zoo'n geval groeit het roode kristal als geel kristal door (Fig. 5 op het illustratieblad), terwijl het geheel oogenschijnlijk parallel groeit met de roode kern.

Al deze mogelijkheden hebben ons ertoe gebracht te trachten langs een anderen, nauwkeuriger weg een antwoord op onze vraag te verkrijgen.

ad B. Opneming der foto's volgens de methode van Bragg.

Reeds Baumhauer²⁾ geeft aan, dat het mogelijk is van geel ammoniumpikraat flink uitgegroeiide kristallen te

¹⁾ N. H. Kolkmeier, Z. physik. Chem. 136, 45 (1928).

²⁾ Z. Kryst. 49, 125 (1911).

verkrijgen door deze stof uit aceton te doen kristalliseeren. Dergelijke kristallen heeft men noodig om met de methode van Bragg de identiteitsafstanden voor verschillende kristalvlakken te bepalen. Ook wij zijn erin geslaagd voor dit doel zeer geschikte kristallen te winnen, waarvan de afmetingen ongeveer $5 \times 3 \times 2$ mm. waren. Het was zeer wel mogelijk grotere kristallen te verkrijgen, maar deze vertoonden meestal niet meer zulke fraaie spiegelende kristalvlakken.

Roode kristallen konden wij alleen verkrijgen uit waterige ammoniakale oplossing. Het 010 vlak was echter steeds in sterke mate ontwikkeld.

Wij zijn erin geslaagd met bovengenoemde methode de identiteitsafstanden volgens de drie kristallografische assen voor het gele pikraat te bepalen; voor het roode alleen in de richting van de b-as, in verband met bovengenoemde eenzijdige ontwikkeling. Behalve dat wij in staat waren den identiteitsafstand volgens de b-as voor rood en geel pikraat te vergelijken, beschikten wij voor de gele kristallen nu ook over nauwkeurige waarden, welke het ons mogelijk maakten de indicering te verrichten der lijnen, voorkomende op de onder ad C. uitvoerig te bespreken praecisie-Debye-Scherrer-foto's.

Zouden mengkristallen hier een rol kunnen spelen, dan zou zich dit moeten manifesteren aan van praeparaat tot praeparaat veranderende identiteitsafstanden. Juist bij deze methode is de meting hiervan zoo direct.

1. Opstelling.

Om de afbuigingshoeken der op de kristalvlakken gereflecteerde Röntgenstralen te meten, maakten wij gebruik van een goniometer van Schmidt en Haensch¹⁾. Bij

¹⁾ Deze goniometer was reeds eerder door W. H. Keesom en J. de Smedt voor hetzelfde doel gereed gemaakt. Prof. Keesom stond ons toe de beschrijving ervan te geven, waarvoor wij hem op deze plaats hartelijk danken.

het opnemen der spectrogrammen hiermede werd de kollimator vervangen door een alhidade a (Fig. 6), welke zoowel aan het uiteinde dicht bij de as van den goniometer als aan het daarvan afgekeerde uiteinde voorzien was van een verstelbare spleet, gevormd door twee looden plaatjes van 5 mm. dikte met vlak afgeslepen spleetkanten. De naar de as toegekeerde spleet S_1 diende slechts voor bescherming van de fotografische plaat tegen straling, welke terzijde van het praeparaat zou zijn gevallen. Deze spleet was dus betrekkelijk wijd. De werkelijk fungerende spleet S — dat is dus de van de goniometeras afgekeerde — werd gesteld op 0.2 mm.,

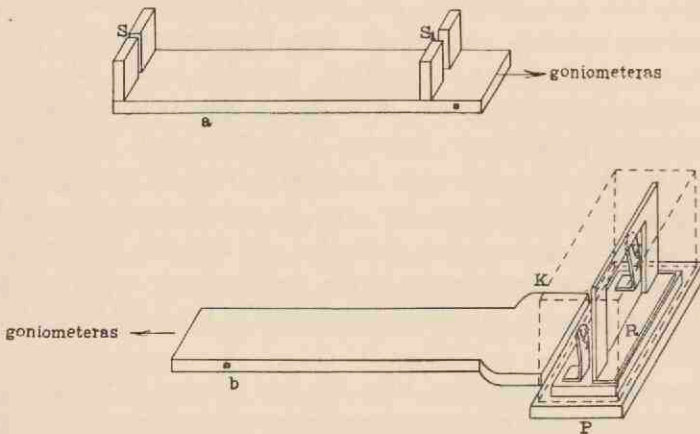


Fig. 6.

terwijl er zorg voor werd gedragen, dat de spleetkanten volkomen evenwijdig waren. Deze spleet stond onmiddellijk voor het venster van een Hadding-buis met koperen anti-kathode.

De kijker van den goniometer was vervangen door een alhidade b (Fig. 6), welke aan het van de as van den goniometer afgekeerde uiteinde voorzien was van een plaatdrager P . Hierin bevond zich een fotografisch plaatje¹⁾ van 3 bij 5 cm.

¹⁾ Illford Ultra-Special.

Dit werd door veeren V_1 en V_2 tegen een op de alhidade loodrecht bevestigd raampje R gedrukt. Over de fotografische plaat plaatsten wij een lichtdicht kastje K , welks voorwand was uitgezaagd en vervangen door lichtdicht zwart papier.

2. Montage van het aggregaat.

Ten einde uit de interferentielijnen den identiteitsafstand te kunnen afleiden, is het noodzakelijk op de fotografische plaat tevens referentielijnen (afkomstig van een standaardstof) op te nemen. Het is daarom noodig op den goniometer een aggregaat te plaatsen, dat zoowel het op te nemen praeparaat als de standaardstof bevat.

Dit aggregaat werd gemaakt met behulp van een rechthoekig, aan de voorzijde ($EFGH$) nauwkeurig vlak afgeslepen raampje R (Fig. 7)¹⁾. Ook de beide korte zijkanten

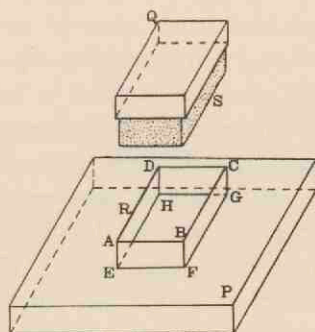


Fig. 7.

($ABFE$, $DCGH$) waren vlak afgeslepen. De voorzijde $EFGH$ werd gelegd op een vlakke plaat van spiegelglas (op vlakheid gecontroleerd met een sphaerometer). Het vlak $EFGH$ van het raampje slepen wij zoolang, tot het volkomen aansloot op de glasplaat. Wankelen trad bij drukking op een der hoekpunten $ABCD$ niet meer op.

¹⁾ De afmetingen van dit raampje waren $4 \times 2.2 \times 1.2$ cm, buitenwerks. Dikte van het koper 1.5 mm.

Wij begonnen met de uit aceton (zie pag. 41) bereide gele kristallen met het te onderzoeken vlak op de glasplaat te leggen ¹⁾. Om referentielijnen op de foto te verkrijgen, werden op de glasplaat tevens een of meer uitgezochte ijk-kristallen gelegd, meestal in het midden, zoodat dan de te onderzoeken kristallen ter weerszijden lagen. Als ijk-kristallen kozen wij kalkspaaht, gips en suiker (zie pag. 55). Nu werd het raampje om deze kristalletjes heengelegd, zoodanig, dat de afgeslepen kant zich op de glasplaat bevond. Binnen het raampje strooiden wij speksteenpoeder over de kristallen en op de glasplaat.

Op een glazen plaatje *Q*, welks afmetingen (lengte en breedte) iets kleiner waren dan de buitenafmetingen van het koperen raampje, werd een prop stevig gekneede kleefwas *S* bevestigd, zoodanig, dat de prop nog juist binnen het raampje gebracht kon worden. Met het glazen plaatje naar boven, brachten wij de prop binnen het raam en persten haar daarna stevig op de glasplaat *P*, door gelijkmatige drukking op *Q*. Na het geheel enkele uren aan zichzelf te hebben overgelaten, waarbij de kleefwas hard werd, kon het raampje, thans gevuld met kleefwas, waarin de kristallen ingebed lagen, door een kleinen schok van de glasplaat losgemaakt worden. Het speksteenpoeder bewerkte hierbij, dat de kleefwas niet aan de glazen grondplaat bleef vast zitten. Hiermede was het aggregaat gereed. Het raampje kon nu met een der vlak afgeslepen korte kanten op de goniometertafel geplaatst worden ²⁾.

Het opstellen van het aggregaat geschiedde als volgt: Allereerst moest er zorg voor worden gedragen, dat de

¹⁾ Wij willen hier nog opmerken, dat wij, behalve het 001 vlak, dat niet natuurlijk aan de kristallen voorkomt, nooit vlakken aangeslepen hebben, maar steeds uit een groot aantal kristallen, die met de mooiste vlakken hebben uitgezocht.

²⁾ In de plaats van kleefwas hebben wij ook getracht piceïne te gebruiken, waarmee het raam dan vol gegoten werd, maar hierbij sprongen de ammoniumpikraat kristallen uiteen.

bundel, welke door de groote dikte van de spleetkanten tamelijk nauw was, over de as van den goniometer viel. Op het midden van de stalen as *A* (Fig. 8) van den goniometer, welke bij wegnemen van het tafeltje *T* zichtbaar werd, bevestigden wij met kleefwas verticaal een naald. Door zijwaartsche verschuiving van de spleet *S* op den drager *a* (Fig. 6) zorgden wij er voor, dat deze naald in het midden van het verlichte veld kwam. Tevens gebruikten wij deze gelegenheid om een benaderden nulstand af te lezen door in het midden van het raampje *R* (Fig. 6*b*) van den plaat-

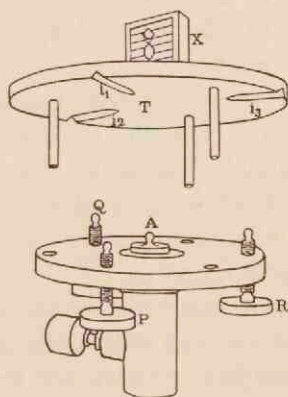


Fig. 8.

drager *P* — wij zouden dit ook de camera kunnen noemen — een schietlood op te hangen en de alhidade *b* zoodanig te draaien, dat spleet *S* (Fig. 6*a*), naald en draad van het schietlood elkaar bedekten. De aflezing geschiedde aan een nonius op een schaal, welke meedraaide met de tafel, terwijl de nonius zelf aan den plaatdrager bevestigd was. Nu werd de tafel *T* (fig. 8), welke met behulp van drie stelschroeven *P*, *Q* en *R* met haar vlak afgeslepen bovenvlak loodrecht op de goniometeras gesteld kon worden, op haar plaats gebracht. Het aggregaat *X* (Fig. 8), dat met *R* *a* *m* *s* *y*-vet hierop

vastgekleefd was, plaatsten wij op het oog zoo goed mogelijk met zijn voorvlak in die as. De tafel met het aggregaat kon zoo noodig verwijderd worden en nam bij herplaatsing denzelfden stand weer in, doordat drie aan den onderkant onder hoeken van 120° straalsgewijze aangebrachte driehoekige insnijdingen i_1 , i_2 en i_3 (Fig. 8) op de drie bolvormig, afgeslepen punten der drie stelschroeven P , Q en R vielen.

Wij vervingen nu tijdelijk spleet en plaatdrager door den collimator en den kijker. Over de spleet van den collimator brachten wij loodrecht op die spleet een zeer dunnen gespannen koperdraad aan. De kijker werd op oneindig gesteld; daarna schoven wij de collimatorspleet zoover van de collimatorlens, dat een scherp beeld van de spleet in den kijker kon worden verkregen¹⁾.

Nu draaiden wij de tafel zoodanig, dat het voorvlak van het aggregaat een hoek van 45° maakte met de richting van den invallenden bundel. Den kijker met kruisdraad stelden wij zóó, dat de gereflecteerde straal in den kijker viel. Meestal werd de reflectie nagegaan op de in het algemeen beter reflecteerende ijk kristallen.

Door verstellen van stelschroef R van de tafel (het voorvlak van het praeparaat was evenwijdig aan de verbindingslijn van P en Q gesteld), zorgden wij ervoor, dat het beeld van den gespannen koperdraad viel op den horizontalen kruisdraad van den kijker. Dezelfde instelling herhaalden wij aan den anderen kant na een draaiing van 180° van den kijker en een van 90° van het aggregaat. Beide instellingen werden zoolang herhaald, dat zondere verdere draaiing aan de stelschroeven van de tafel aan beide kanten aan dezen eisch voldaan was. Blijkens Fig. 9 is dan bereikt, dat het voorvlak van het praeparaat evenwijdig staat aan de goniometeras.

¹⁾ Bij zeer goed reflecteerende kristallen maakten wij ook wel eens gebruik van de aan den kijker aangebrachte autocollimatie-inrichting.

Bewijs: De draaiingsas AB (Fig. 9) zij verticaal gedacht. De kijker beschrijft daaromheen in elk geval een kegel. Een van de beschrijvende lijnen hiervan, PR , is tevens het verlengde van de collimatoras TP , daar immers het koperdraadje op den horizontalen kruisdraad kan worden gezien. PR kan echter ook beschouwd worden als de gereflecteerde straal, wanneer het spiegelvlak gaat door de collimatoras, m.a.w. als de normaal N juist loodrecht op het vlak van teekening staat. De beschrijvende lijn PS is de gereflecteerde straal, als de normaal ligt in N_0 , het vlak door collimatoras en draaiingsas, dat is het vlak van teekening. Wanneer stelt nu de be-

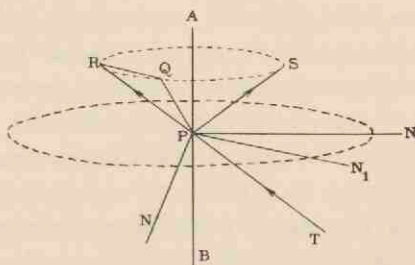


Fig. 9.

schrijvende lijn PQ den gereflecteerden straal voor? Als de normaal \parallel is aan QR . Immers, N moet liggen in het vlak gaande door den invallenden en den gereflecteerden straal of wel in het vlak door PQ en PR en moet gelijke hoeken met PQ en PR maken. Het is dus de lijn $N_1 \parallel$ aan QR ($\triangle PQR$ is gelijkbeenig, dus maakt QR gelijke hoeken met PQ en PR). Al deze normalen loopen dus \parallel aan koorden door R van den cirkel RQS en staan dus \perp op de draaiingsas.

Ten einde snel te kunnen instellen, is het gewenscht reeds op het oog collimatoras, vlak van het tafeltje en kijkeras evenwijdig te plaatsen.

Het is echter niet voldoende, dat de goniometeras met het voorvlak van het aggregaat evenwijdig loopt, zooals dit bij gewone optische onderzoekingen het geval is; voor röntgenografische metingen is het volgens M. Siegbahn¹⁾ strikt noodzakelijk, dat de as *in* dit voorvlak ligt. Wij verkregen dit samenvallen als volgt:

Boven het op de goniometertafel staande aggregaat werd een microscoop verticaal geplaatst, waarmede scherp werd ingesteld op den voorrand *EF* van het bovenzvlak *ABFE* (Fig. 7) van het aggregaat. Een oculairmicrometer was zoodanig in dit microscoop geplaatst, dat zijn streepverdeling evenwijdig aan het beeld van dien voorrand was. De stand van dien voorrand werd hierop afgelezen, de tafel met het aggregaat over 180° gedraaid en wederom werd de aflezing op den oculairmicrometer verricht. Indien deze laatste van de eerste aflezing verschilde, verschoof men het aggregaat over de tafel evenwijdig aan zichzelf over de helft van het verschil der aflezingen. Wij controleerden of bij 180° draaiing de aflezing nu niet meer veranderde en zoo dit wel geschiedde, corrigeerden wij tot deze verandering was verdwenen. Hierna controleerden wij of aan de evenwijdigheid van het voorvlak van het aggregaat met de draaiingsas niets veranderd was en verrichtten zoo beurtelings beide contrôles en correcties, totdat het voorvlak van het aggregaat evenwijdig stond aan en samenviel met de as van den goniometer.

Deed men vloeibare piceïne langs de verticale zijkanten van het koperen raam tot op de goniometertafel loopen, dan was het aggregaat, na vastworden der piceïne, onwrikbaar bevestigd. Daarna werd nogmaals gecontroleerd of het praeparaat niet van plaats was veranderd.

Nu vervingen wij den collimator en den kijker wederom door den spleetdrager *a* (Fig. 6) en den plaatdrager of camera *b*. Voor de spleet plaatsten wij een sterke gloeilamp.

¹⁾ The Spectroscopy of X-Rays. London 1925, pg. 65.

Om een eenigszins nauwkeurige aflezing van den nulstand te verkrijgen, draaiden wij eerst het aggregaat tot men de spleet juist daar langs zag. Vervolgens draaiden wij den plaatdragerarm tot deze een hoek van 90° met de richting van de opvallende stralen maakte. Het bedrag van deze draaiing werd nauwkeurig op de schaalverdeeling met den nonius afgelezen. Nu draaiden wij de tafel met het aggregaat zoover, dat wij langs het schietlood van den plaatdrager, ziende naar het smalle verlichte veld op het aggregaat (afkomstig van den geheelen divergeerenden bundel), het hel verlichte deel van de spleet op het ijkkrystal (gevormd door het minst-divergeerende deel van dezen bundel) juist gereflecteerd zagen in het midden van genoemd veld. Deze instelling kon bij ijkkrystallen van kalkspaat en gips tot op enkele minuten nauwkeurig verricht worden. Nu lazen wij de schaalverdeeling met nonius af; uit beide aflezingen berekenden wij de draaiing van het aggregaat en vervolgens draaiden wij den plaatdrager de dubbele waarde van dezen hoek terug. Wij lazen den nonius af en nu werd de tafel met het aggregaat over eenzelfde aantal graden teruggedraaid, als waarover oorspronkelijk gedraaid was. Bij goede reflecties liggen dan spleet, voorkant van het aggregaat en midden van den plaatdrager in één vlak.

Deze bepaling verrichtten wij aan beide zijden. Het gemiddelde der verkregen eindaflezingen, welke nooit meer dan enkele minuten van elkaar verschilden, werd als nulstand voor de navolgende instellingen gebruikt.

Aangezien ons fotografisch plaatje slechts een hoek van $\pm 9^\circ$ vult ($\frac{5}{28}$ radiaal, daar de straal van den goniometer ongeveer 28 cm. is), was het noodig den afbuigingshoek van het pikraat ongeveer te kennen, opdat wij den plaatdrager in den gewenschten stand zouden kunnen brengen. Hiertoe maten wij op de oorspronkelijke Debye-Scherrer-foto van den gelen vorm den afwijkingshoek van het midden der sterkste lijn, welke hierop voorkwam, vermoedende — zooals achteraf bleek terecht —, dat deze wel veroorzaakt zou zijn

door het meest voorkomende vlak 010. Deze hoek bleek ongeveer 18° te zijn. Behalve de pikraatlijnen, moesten wij ook ijklijnen op onze foto's krijgen, waarbij de ijk kristallen, welke deze lijnen moeten geven, zoodanig gekozen werden, dat de groep van al deze lijnen binnen het traject van 9° viel. Wij hebben een tabel gereed gemaakt, waarin zijn opgenomen de reflectiehoeken voor de opvolgende orden bij verschillende gebruikelijke kristallen. Daar deze gegevens echter eerlang uitvoering in de „*Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung*” zullen verschijnen, meenden wij de publicatie van onze tabel achterwege te kunnen laten.

Zooals bekend, moet bij de goniometermethode het aggregaat over een kleinen hoek schommelen, ten einde de gevolgen van onregelmatigheden in den kristalbouw te elimineeren¹⁾. Na verschillende methoden beproefd te hebben — een uurwerk, zooals door Bragg e.a. gebruikt wordt, stond ons niet ten dienste — beviel ons ten slotte de volgende inrichting om deze schommeling te bewerkstelligen het best.

Wij namen een seriemotor, bij welken door een commutator de stroomrichting van het veld van den motor kon worden omgekeerd, niet echter die van het anker. Deze motor dreef een schijf, bevestigd op den schroefkop van de fijne instelling der draaitafel *T* (zie Fig. 8). Hierdoor verplaatste zich de schroef van de fijne instelling, waarbij, nadat een zekere verschuiving is bereikt, de commutator wordt omgelegd. Door de omgekeerde draaiing van den motor loopt nu ook genoemde schroef terug, totdat, bij voldoende verschuiving in tegengestelden zin, de commutator weder in den ouden stand wordt teruggebracht. Gedurende korten tijd is de stroom tijdens het bewegen van den commutator geheel verbroken.

¹⁾ Voor de verklaring van de hierbij optredende focusseerende werking en van het nut der schommeling, verwijzen wij naar R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals*, New York 1924, pag. 152.

Om te zorgen, dat de commutator dit doode punt passeert en het toestel dus blijft doorloopen, hebben wij in de overbrenging een vliegwiel aangebracht met voldoende traagheidsmoment.

Als stralenbron diende, zooals gezegd, een *Hadding*-buis. De benoodigde hooge spanning voor het in werking stellen van deze werd verkregen met een inductorium van *Klingelfuss* (hooge spanning ± 50 kV). Dit werd gevoed door gelijkstroom, 220 Volt; een variabele weerstand was mede ingeschakeld. De onderbreking van dezen stroom geschiedde in een gasonderbreker, welke gedreven werd door een electromotor. De hooggespannen stroom ging door een kenotron, gestookt door een transformator, welke wisselstroom van 125 in 12 Volt omzette en door een milli-Ampèremeter. De op de buis staande spanning werd beperkt door een vonkenbrug, parallel geschakeld met de buis, met bollen van 1 cm. straal op 12.5 mm. afstand van elkaar geplaatst. Het leegpompen van de buis geschiedde door een pompaggregaat van *Volmer*, bestaande uit een kwikdamp-diffusiepompe, welke werd voorgepompt door een kwikdampstraalpompe. Beide pompen werden electricch verhit. Dit aggregaat pompten wij voor met een *Gaede* kapselpompe. Deze laatste evacueerde tevens een ballon van 6 l., welke door een lekkraan verbonden was met het vacuum van de buis. Deze lekkraan was regelbaar, doordat op het kraanlichaam twee fijne krassen getrokken waren, beginnende bij het eene einde der boring en bijna reikende tot aan het andere. Draaiing van de kraan in het huis gaf een zeer goede regeling van het lek. De koeling van de antikathode en het buislichaam geschiedde door directe aansluiting aan de waterleiding. De snelheid der strooming kon door inlasschen van een verklikker beoordeeld worden. De kathode, welke onder hooge spanning stond, werd gekoeld door doorpompen van water uit een geïsoleerd opgestelde flesch met behulp van een pompje, gedreven door een, eveneens geïsoleerd opgestelden, heeteluchtmotor. Wij exponeerden onze fotografische

plaatjes ongeveer 40 minuten, waarna wij met methol-hydrochinon ontwikkelden en vervolgens met thiosulfaat fixeerden.

3. Algemeene bespreking der foto's.

Op de boven beschreven wijze werkende, verkregen wij foto's, soortgelijk aan die, welke in Fig. 10 (op het illustratieblad) is afgebeeld. Deze stelt voor de opneming van een 100 vlak (Plaat N^o. 19) van het ammoniumpikraat, waarop van links naar rechts voorkomen: de $\text{CuK}\alpha_2$ -, $\text{CuK}\alpha_1$ - en $\text{CuK}\beta$ -lijn van gips in 2e orde, alsook twee maal de $\text{CuK}\alpha_2$ - en $\text{CuK}\alpha_1$ -lijnen behorende bij de pikraatkristallen (geel ammoniumpikraat). Van dergelijke foto's, welke wij ook voor andere vlakken hebben opgenomen¹⁾, hebben wij steeds de beste uitgezocht en opgemeten. Wij hielden ten slotte 14 foto's over voor vijf vlakken, te weten 100, 010, 001, 110 en 121. Behalve het 001 vlak, dat wij moesten aanslijpen, kwamen alle behoorlijk ontwikkeld aan de uit aceton verkregen kristallen voor.

Wij merken hierbij op, dat de lijnen op de foto's in het algemeen mooi scherp zijn en niet breed, zoodat dus de banden en breede lijnen op de Debye-Scherrer-foto's door opeenhooping van smalle lijnen moeten zijn ontstaan. Behoudens een enkele uitzondering, stonden de lijnen fraai recht en evenwijdig op de foto's. Op sommige gaven twee dicht onder elkaar opgestelde ammoniumpikraatkristallen slechts één wat langere reflectie. De afzonderlijke reflecties lagen dus juist in elkaars verlengde. Hieruit blijkt, dat aan den eisch van samenvallen der voorvlakken van de ijkkristallen met die van de pikraatkristallen (en van deze onderling) door onze methode van werken behoorlijk werd voldaan. Van de roode kristallen bleek alleen het 010 vlak voor opneming geschikt te zijn, daar dit het eenige hieraan goed ontwikkelde vlak is. Deze kristallen zijn echter zeer broos en daardoor moeilijk tot een aggregaat te verwerken.

¹⁾ In totaal ongeveer 60 stuks.

Het meest opvallende is echter, dat aggregaten, waarin een rood en een geel kristal onder elkaar gemonteerd waren, reflecties gaven, welke eveneens in elkaars verlengde lagen, d.w.z. de afbuigingshoeken zijn identiek. Hiermede vervalt dus de mogelijkheid van mengkristallen, daar in dit geval een verschuiving van de lijnen gevonden zou zijn, zooals b.v. o.a. door L. Vegard¹⁾ is geconstateerd aan het 100 vlak bij mengkristallen van KCl en KBr en door A. E. van Arkel²⁾ bij W-Mo-mengsels.

4. Resultaten der Metingen.

Nadat ons gebleken was, dat op een kleinen comparateur, welke ons ter beschikking stond, door de storende werking der korrelgrootte van de plaat, de lijnen niet scherp konden worden opgemeten, hebben wij gezocht naar een methode, waarbij wij meer den totaalindruk van de lijn konden waarnemen. Het bleek, dat een projectiemethode tot het doel leidde.

Wij projecteerden het fotografische plaatje tegelijk met een rechthoekig net van lijnen, dat onwrikbaar aan dit plaatje bevestigd was. (De afstand der lijnen in dit net bedroeg 1 mm. — telkamer volgens van Oyen —). Wij maten nu in het projectiebeeld den afstand, zoo noodig op verschillende hoogten — de lijnen verticaal gerekend —, van de interferentielijnen tot de naastbijzijnde telkamerlijnen. Het was later alleen noodig op die hoogten de afstanden der telkamerlijnen op een comparateur van Zeiss³⁾ nauwkeurig te meten. Uit deze afstanden kan men direct de afbuigingshoeken voor het desbetreffende vlak en daarna, met de voor breking gecorrigeerde wet van Bragg, den identiteitsafstand afleiden.

¹⁾ Phys. Zeitschr. 18, 93 (1917).

²⁾ Physica 6, 64 (1926).

³⁾ Het is ons een aangename taak ook hier Prof. Ornstein te danken voor zijn welwillendheid ons dit instrument ter beschikking te stellen.

In Tabel II hebben wij alle aldus berekende identiteitsafstanden vereenigd.

TABEL II.

Vlak	Plaat No.	Ident. afst.	Plaat No.	Ident. afst.	Plaat No.	Ident. afst.	Plaat No.	Ident. afst.
100	19	3.369	22	3.371				
010	34	4.945	36	4.941 ³	50	4.958	51	4.941
001	40	1.779 ³	55	1.779	56	1.781		
110	53	5.600	54	5.581 ¹⁾				
121	44	2.657	47	2.665	49	2.661		

In de gecorrigeerde vergelijking van Bragg:

$$2 d \sin \theta \left(1 - \frac{b}{n^2} \right) = n \lambda$$

komt voor de constante b , waarover wij nog het volgende zouden willen opmerken:

De waarde ervan berekenden wij uit de formule door A. H. Compton²⁾ hiervoor gegeven:

$$b = \frac{2 e^2 d^2}{\pi m c^2} \sum \frac{n_s}{1 - \left(\frac{v_s}{v} \right)^2}$$

In bovenstaande formule stelt:

s = aantal electronen per cm^3 .

e = lading van een electron

d = identiteitsafstand

m = massa van een electron

c = lichtsnelheid

voor.

¹⁾ Dat wij bij dit groote verschil niet meer foto's hebben opgenomen, moet worden toegeschreven aan het vrij zeldzaam optreden van kristallen, waaraan dit vlak voldoende ontwikkeld (voor ons doel) voorkomt.

²⁾ X-rays and Electrons. New York 1926, pag. 212.

Wij mogen voor $\lambda = \pm 1.5 \text{ \AA}$, zooals hier ongeveer het geval is, $\left(\frac{y_s}{y}\right)^2$ ten opzichte van 1 verwaarloozen. De

formule wordt dan $b = \frac{2 se^2 d^2}{\pi mc^2}$. Als golflengten gebruikten

wij voor de $\text{CuK}\alpha_1$ -, $\text{CuK}\alpha_2$ - en $\text{CuK}\beta$ -stralingen die, welke zijn opgegeven door Siegbahn¹⁾, echter onder toepassing der gecorrigeerde wet van Bragg. Nemen wij voor $d_{\text{NaCl}} = 5.628 \text{ \AA}$ en gebruiken wij voor b van NaCl de door Compton gegeven waarde, dan vinden wij voor de gecorrigeerde golflengten:

$$\left. \begin{array}{l} \text{CuK}\alpha_2 = 1541.12 \\ \text{CuK}\alpha_1 = 1537.26 \\ \text{CuK}\beta = 1389.30 \end{array} \right\} \text{ alle in X-eenheden.}$$

Deze waarden werden ook door N. H. Kolkmeijer en medewerkers²⁾ in hun onderzoek over AgJ gebruikt.

Voor onze ijkkrystallen gips, kalkspaat en suiker namen wij als identiteitsafstanden resp. 7.578 \AA , 3.029 \AA en 10.57 \AA ³⁾.

Ook bij de gevonden waarden voor de identiteitsafstanden van het ammoniumpikraat hebben wij deze correctie toegepast. Wanneer men haar echter voor één vlak berekend heeft, kan men haar voor elk ander vlak direct vinden. Immers, d in de formule $b = \frac{2 se^2 d^2}{\pi mc^2}$ is voor een gegeven stof de eenige grootheid, welke afhangt van de indiceering der vlakken. Kent men dus voor een vlak b.v. 100 de waarde van b , dan vindt men die van b' b.v. voor het 010 vlak uit:

$$\frac{b}{b'} = \frac{d_{100}^2}{d_{010}^2}$$

¹⁾ The Spectroscopy of X-rays. London 1925, pag. 105.

²⁾ N. H. Kolkmeijer, W. J. D. van Dobbenburgh en H. A. Boekenoogen, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 37, 481 (1928).

³⁾ H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926, pag. 447.

Bij het ammoniumpikraat mogen wij weer de formule $b = \frac{2se^2d^2}{\pi mc^2}$ voor de bepaling van b gebruiken. Wanneer wij voor de ν -waarden die van de absorptieband-kanten nemen, zooals door Compton¹⁾ wordt aangegeven, dan zou zelfs voor het lichte Mg-atoom — atoomnummer 12 — de waarde $\frac{\nu_s}{\nu} = \frac{95.81}{661.06} = 0.145$ zijn.

$$\left(\frac{\nu_s}{\nu}\right)^2 \text{ zou dan } \pm \frac{1}{50} \text{ zijn.}$$

Bij onze stof, uit C, H, O en N bestaande (atoomnummers: 6, 1, 8 en 7), zal zij dus nog veel kleiner zijn dan 2% van de toch reeds geringe correctie.

Met een moleculairgewicht 246 berekenden wij voor de massa van één molecuul: 405.81×10^{-24} .

Voor de dichtheid 1.713 nemende²⁾, berekenden wij, dat 1 cc. 0.042212×10^{24} moleculen bevat. Per molecuul zijn aanwezig 126 electronen ($C_6H_6O_7N_4$ bevat $6 \times 6 + 6 \times 1 + 7 \times 8 + 4 \times 7 = 126$ electronen).

$$S \text{ is dus } 0.042212 \times 10^{24} \times 126 = 5.3187 \times 10^{24}.$$

$$e = 4.77 \times 10^{-10} \text{ e.s.e.}$$

$$d = 3.370 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$m = 8.98 \times 10^{-28} \text{ gr.}$$

$$\pi = 3.1416.$$

$$c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm./sec.}$$

Voor de waarde van b volgt hieruit voor het 100 vlak:

$$10.814 \times 10^{-4} \text{ }^3).$$

¹⁾ X-rays and Electrons, New York 1926, pg. 210.

²⁾ Vgl. pg. 35.

³⁾ Het is voor de berekening van b niet noodig de orde van de reflectie te kennen. Wij kunnen dit als volgt aantoonen: b is evenredig met d^2 , zeg kd^2 . Stel nu, dat wij een zekeren identiteitsafstand d^* gevonden hebben. Dezen kunnen wij nu of wel als dien

Wij zijn dus nu in het bezit gekomen van een aantal gegevens (Tabel II, pag. 54), welke zoowel explicite de waarden van a , b en c geven (nl. uit de opnemingen, verkregen van de 100, 010 en 001 vlakken) als implicite (te danken aan de vlakken 110 en 121).

Voor een rhombisch kristal geldt nu:

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta.$$

Met de methode der kleinste quadraten berekenden wij met behulp hiervan de waarden van a , b en c .

Uit een voorloopige berekening was ons gebleken, dat de reflecties op de vlakken 100, 010 en 001 van de 2e orde, die op de beide andere vlakken van de 1e orde waren.

Voor het geval van een reflectie van de 2e orde is de vergelijking dus b.v. voor Plaat N^o. 56, Tabel II:

$$\frac{1}{(1.781)^2} = \frac{4}{c^2}.$$

terwijl voor een reflectie van de 1e orde de vergelijking den vorm aanneemt:

$$\frac{1}{(2.661)^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$

b.v. voor plaat N^o. 49, Tabel II.

Wij hebben nu gevonden voor $a = 6.745^5 \text{ \AA}$
 $b = 9.921^4 \text{ \AA}$
 $c = 3.560^0 \text{ \AA}$.

Wanneer men aanneemt, dat per cel van deze afmeting

van de eerste orde nemen, waarbij de correctieterm dan wordt: $1 - \frac{kd^{*2}}{l^2}$ of wel van de n^e orde; in het laatste geval wordt de correctieterm (daar de werkelijke $d = n \times d^*$): $1 - \frac{kn^2 d^{*2}}{n^2}$ hetgeen hetzelfde is als boven.

één molecuul aanwezig is¹⁾, vindt men met behulp van de uitdrukking:

$$\rho a b c \times 10^{-24} = \frac{1 \times M}{6.062 \times 10^{23}}$$

voor de dichtheid 1.704 bij kamertemperatuur (19° C.).

Deze verschilt nogal aanzienlijk van de dichtheid, welke wij pyknometrisch hadden bepaald (zie pag. 34 en 35). De oorzaak van dit verschil is vermoedelijk gelegen in de moeilijkheid om het 001 vlak goed aan te slijpen. Trouwens, bij de andere, toch altijd eenigszins onregelmatige, natuurlijke vlakken (trapsgewijze ontwikkeling!) is de oriëntering door het raampje X (Fig. 8) niet geheel ideaal. Wel staat hier tegenover, dat de overeenstemming tusschen de bepalingen bij verschillende kristallen voor eenzelfde vlak verricht, meestal zeer bevredigend is. Wij mogen echter niet vergeten, dat kleine fouten in de meting der lijnafstanden op de plaatjes een betrekkelijk grooten invloed hebben op de daaruit afgeleide dichtheid. Wij besloten daarom met de verbeterde Debye-Scherrer-methode — voor de apparatuur verwijzen wij naar het eerlang verschijnende proefschrift van Drs. J. C. L. Favejee — nogmaals foto's van rood en geel ammoniumpikraat op te nemen. Wij konden nu ook de zoo even berekende identiteitsafstanden gebruiken voor de juiste indiceering van de lijnen op bovengenoemde foto's. Wat de apparatuur betreft, moge hier alleen worden opgemerkt, dat de hierbij gebruikte nieuwe Philips-Metallix buis het mogelijk maakt, het diaphragma tot $\frac{1}{2}$ mm. doorsnede te vernauwen, waardoor de interferentielijnen zich veel scherper afteekenen.

¹⁾ Een ander aantal moleculen in de cel aannemende, komt men natuurlijk tot een foutieve dichtheid.

Ad C. Nieuwe Opnemingen van Ammoniumpikraat volgens de methode van Debye-Scherrer. Dichtheid, afgeleid uit de foto's.

Wij namen Debye-Scherrer-foto's van ammoniumpikraat op met de camera, welke door Kolkmeijer en Moesveld¹⁾ beschreven is. Deze foto's zijn ten deele opgenomen en gemeten door de Heeren Drs. J. de Wael en H. L. Röder, chem. cand., die wij ook op deze plaats voor hun hulp hartelijk dank zeggen.

Wij hebben in Tabel III opgenomen de door ons uit deze metingen berekende $\sin^2\theta$ -waarden en de indicering, welke wij aan deze waarden hebben toegekend.

Ter linkerkzijde in de Tabel staan de gegevens, geldig voor geel ammoniumpikraat, ter rechterzijde die voor rood. Zooals uit deze tabel blijkt, is voor de lijnen met grootere intensiteit een verschil in de waarden van $\sin^2\theta$ practisch niet waarneembaar. Ook hier hadden wij de roode kristallen niet uiterst fijn gepoederd, maar slechts zoover, dat de indruk van rood behouden was gebleven (zie pag. 35). Dit maakte natuurlijk de aflezing van de lijnen op de betreffende foto minder gemakkelijk, terwijl hierdoor tevens verklaard kan worden, dat op deze foto's minder lijnen voorkomen²⁾.

De gevonden waarde 323×10^{-4} voor $\sin^2\theta$, die niet kan worden geïndiceerd, blijkt een lijn, afkomstig van de $\text{CuK}\beta$ -straling te zijn, behoorende bij de $\sin^2\theta$ -waarde 373×10^{-4} voor $\text{CuK}\alpha_1$ -, $\text{CuK}\alpha_2$ -straling. Wanneer wij het nikkelfilter, waardoor de stralen gefiltreerd werden, weglieten, werd deze lijn veel sterker. De waarde 1329×10^{-4} voor $\sin^2\theta$ op de foto van het gele pikraat, overeenkomend met 1331×10^{-4} op die van het roode pikraat, kan niet worden geïndiceerd.

¹⁾ Z. Kryst. 80, 63 (1931).

²⁾ Minder deeltjes beteekent minder kans op reflecties, die tezamen de interferentielijn moeten leveren. Deze wordt dus meer fragmentarisch en op de plaats van opmeting kan zij dus practisch ontbreken.

TABEL III. Ammoniumpikraat.

Geel			Index	Rood	
Intensit.	$\sin^2 \theta$ gevond.	$\sin^2 \theta$ berek.		$\sin^2 \theta$ gevond.	Intensit.
s	62×10^{-4}	61×10^{-4}	010	61×10^{-4}	s
m-z	131 ⁵	130	100	133	m-z
m-z	201	191	110	199	z-m
s	244	243	020	245	s
zzz	323		β	324	zzz
s	387 ⁵	373	120	387	s z s
s-m	467	473	001	470	s-m
s	525	520	200 . 111	527	s-m
zs	603	603	101	603	zs
m	662	664	111	662	m-s
zzzz	715	716	021	718	zzzz
m	778	763	220	780	m-s
z-zz	846	846	121	846	zz
m	1008	1020 . 993	031 . 201	1010	m
m	1176	1169	300	1184	m
zzz	1242	1236	221 . 310	—	
zz	1329		?	1331	zz
zzzz	1414	1412	320	—	zzzz
z-m	1498	1492	240	1494	z
zzzz	1594	1575	141	—	
z	1685	1703	311	1688	z-zz
m-z	1963	1965	241	1970	m-z
z-zz	2094	2084	112	2114	z-zz
z-zz	2178	2187 . 2189	060 . 331	2195	z-zz
z-zz	2417	2413	202	2370	zz-z
z	2616	2614 . 2613	341 411	2613	z
zzz	2785	2790	421	—	
zz-zzz	2969	2977	142	2981	zzz
zzz	3103	3099	431	—	
zzzz	3274	3248	500	—	
zzzz	3576	3542	152	3394	zzzz
zz	3684	3721	501	—	
				→3811	zzz
zz-z	3913	3932	252	3928	zz-z
zzz	4137	4146	370	—	
zzzz	4321	4319	013	—	
zzzz	4466	4449	113	—	
zzz	4774	4778	203	4685	zzzz
zzz	4833	4839	213	—	
zzz	4973	4944	442	4962	zzzz
zzz	5155	5151	601	—	
zzzz	5411	5427	303	—	
zzzz	5585	—	—	—	
zzzz	5730	5750	243	—	
zzzz	5912	5911 . 5908	182 . 561	—	

Gegeven echter het groote aantal waarden, waarvoor gemakkelijk indices gevonden kunnen worden, hebben wij deze waarde weggelaten, hoewel wij moeten toegeven, dat wij niet kunnen verklaren, hoe deze lijn tot stand is gekomen.

Op tweeërlei wijze hebben wij uit de gegevens van Tabel III met de methode der kleinste quadraten de waarden voor a, b en c berekend. In de eerste plaats door alleen gebruik te maken van de twaalf waarden voor $\sin^2\theta$ — welke afgeleid zijn uit de sterkere lijnen — waarvoor slechts één stel duidelijk er op passende indices kon worden gevonden.

$$\begin{aligned} \text{Hieruit berekenden wij voor: } a &= 6.748^5 \text{ \AA} \\ b &= 9.873^9 \text{ \AA} \\ c &= 3.538^8 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

In de tweede plaats voerden wij deze berekening uit, gebruik makende van een dertigtal waarden, waaronder de reeds genoemde twaalf.

$$\begin{aligned} \text{In dit geval vonden wij: } a &= 6.752^8 \text{ \AA} \\ b &= 9.873^9 \text{ \AA} \\ c &= 3.537^6 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Zoals men ziet, bestaat er praktisch geen verschil met de eerst berekende waarden. Nemen wij deze dan ook als juist aan (immers, zij zijn afgeleid uit de meer intensieve, dus beter af te lezen lijnen), dan berekenen wij voor de dichtheid van *geel* en *rood* ammoniumpikraat bij 19°C . uit:

$$\rho = \frac{1 \times 246.08}{6.062 \times 10^{23} \times abc \times 10^{-24}} \quad \text{de waarde } 1.721^5.$$

Deze dichtheid stemt veel beter overeen met de pyknometrisch gevonden hoogste waarde 1.716, dan de uit de Bragg-foto's afgeleide. Nemen wij hierbij in aanmerking, dat de langs röntgenografischen weg gevonden *ware* dichtheden steeds hooger zullen zijn, dan de langs pyknometrischen weg gevondene¹⁾, dan kan men met deze overeenstemming tevreden zijn.

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. (B) 17, 175 (1932) noot 1.

Wij komen dus door deze bepalingen tot de conclusie, dat de *elementaire cel van beide „vormen“ identiek is*. Over vormen in den zin van modificaties, mogen wij hier dus *niet* spreken.

De oorzaak van het kleursverschil moet nu nog opgespoord worden. Op welke wijze wij dit poogden te doen, zal in Hoofdstuk VI beschreven worden.

HOOFDSTUK V.

DEBYE-SCHERRER-FOTO'S VAN THALLOPIKRAAT. „RÖNTGENDICHTHEID” VAN DEN ROODEN VORM.

In Hoofdstuk IV ad A, hebben wij reeds meegedeeld, dat wij ook van thallopikraat Röntgenfoto's hebben opgenomen. In tegenstelling met het geval van ammoniumpikraat staat hier de fysieke isomerie ontwijfelbaar vast. Uit de foto's van beide modificaties, opgenomen met de oude apparatuur, blijkt dan ook, dat hier verschillende kristalroosters optreden. Het leek ons echter van belang ook over foto's van de beide modificaties te beschikken, opgenomen met de nieuwe apparatuur¹⁾. Wanneer deze nl. zoodanig uitvielen, dat zij konden worden opgemeten, zou men uit de waarden der intensiteiten en der afbuigingshoeken quantitatief het verschil tusschen de modificaties kunnen constateeren.

Bovendien kunnen wij een poging doen om van althans één der modificaties de dichtheid uit de foto af te leiden. Wanneer deze in goede overeenstemming met de langs pyknometrischen weg verkregen waarde wordt gevonden, is dit een steun voor de bij het ammoniumpikraat verkregen dichtheid. Het feit, dat de roode vorm monoklien en de gele triklien is, heeft ons er toe doen besluiten eerst de berekening uit te voeren voor den monoklienen vorm. Het bleek ons daarbij, dat slechts onder te hulp nemen van kristallografische gegevens en uit draaikristalfoto's verkregen data, het in dit

¹⁾ Wij danken deze foto's aan de welwillende medewerking van de Heeren J. Oosterman en J. W. Vaatstra, cand. chem., waarvoor wij hun ook op deze plaats onze erkentelijkheid willen betuigen.

geval mogelijk was de indiceering met voldoende zekerheid uit te voeren¹⁾. Voor het trikliene geval bleek bij voorloopige berekening, dat zonder nog meer gegevens het niet wel doenlijk was een keuze te doen uit vele mogelijke indiceeringen.

Maakt men gebruik van de kristallografische assenverhouding en den assenhoek, zooals die door Stevanovič²⁾ gevonden zijn, dan stuit men op de moeilijkheid, dat de celafmetingen slechts tot op een eenvoudigen factor evenredig behoeven te zijn met de kristallografische waarden van a, b en c.

Deze celafmetingen zouden ook evenredig kunnen zijn met b.v. $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{4}b$ en $4c$. Onderzoekt men verschillende van deze mogelijkheden, dan komt men herhaalde malen tot een vrij behoorlijke aansluiting tusschen de berekende en de gevonden waarden van $\sin^2\theta$.

Het is echter mogelijk de celafstanden zonder verhoudingsfactor te vinden uit draaikristalopnemingen, mits deze volgens de kristallografische assen genomen worden.

Voor twee der kristallografische richtingen is het gelukt deze te verkrijgen.

De kristallen van het roode thallopikraat, welke meestal den indruk van blokjes maken, kunnen ook wel eens tot naalden uitgegroeid voorkomen (met behoud derzelfde kristalvlakken en hoeken). Door nu uit een rood praeparaat deze naalden uit te zoeken en ze in het opnemingsbuisje³⁾ te doen glijden, verkreeg men bundels kristallen, welke alle met de zône-as der a- en m-vlakken (zie fig. 2a, pag. 12) evenwijdig aan elkaar en met de as van het opnemingsbuisje stonden.

¹⁾ Voor het verzamelen dezer kristallografische data en voor de interpretatie ervan in verband met de draaikristalfoto's, willen wij te dezer plaatse onzen hartelijken dank betuigen aan den Heer J. C. L. Favejee, chem. doct., die ons toegestaan heeft zijn gegevens in dit proefschrift te verwerken.

²⁾ Z. Kryst. Mineral. 37, 257 (1903).

³⁾ W. H. Keesom en J. de Smedt, Proc. Kon. Ak. Amst. XXV, 118 (1922).

Door daarna dergelijke naaldvormige kristallen met hun breede m-vlakken alle in eenzelfde vlak onder elkaar op een glazen reepje te plakken, terwijl de lengte-as loodrecht op de draaiingsas stond, verkreeg men een praeparaat, waaruit eveneens draaikristalfoto's konden worden verkregen.

Men vindt op deze wijze „Schichtlijnen”-afstanden, waaruit men voor de identiteitsafstanden in twee onderling loodrechte richtingen, beide liggende in het breede m-vlak (een ervan evenwijdig met de lengterichting van dit vlak), 4.5 Å en 19.3 Å kan afleiden.

Door kristallografische meting van de gebruikte kristallen en vergelijking met de opmetingen van Stevanovič¹⁾, blijkt 4.5 Å de identiteitsafstand in de richting der b-as, 19.3 Å deze afstand in de richting der a-as te zijn.

Men kan nu, afhankelijk van het aantal atomen in de cel (n), waarden voor c vinden uit de vergelijking:

$$\rho abc \sin \beta = \frac{nM}{N}$$

Aangezien de waarden voor b en a overeenkomen met resp. 13.7×10^{-4} en 292×10^{-4} voor $\sin^2 \theta$ ²⁾, vindt men gemakkelijk, dat slechts voor $n=8$, — waaruit voor c volgt 21.1 Å, ($\sin^2 \theta = 16.5 \times 10^{-4}$), — aansluiting met de, op de foto's gevonden waarden voor $\sin^2 \theta$ wordt verkregen.

Immers, de waarde 292×10^{-4} behoort bij een van de waargenomen lijnen. De andere twee niet als zoodanig (d.w.z. in eerste orde); wel zijn gevonden 64.5×10^{-4} en 54×10^{-4} (resp. $4 \times 16.5 \times 10^{-4}$ en $4 \times 13.7 \times 10^{-4}$, dus in

¹⁾ Z. Kryst. Mineral. 37, 257 (1903).

²⁾ Berekend met de formule:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta \right) + \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{k^2}{b^2}$$

welke formule voor het a en het b vlak overgaat in resp.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \beta} \cdot \frac{h^2}{a^2} \quad \text{en} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{k^2}{b^2}$$

tweede orde). Nadere berekening leert, dat alle opgemeten $\sin^2\theta$ -waarden bij deze keuze gemakkelijk geïndiceerd kunnen worden. Bij een andere keuze van n dan 8, berekent men $\sin^2\theta$ -waarden, welke steeds sterk afwijken van de gevondene.

Wij willen er hier nog op wijzen, dat de kristallografische assenverhouding hier inderdaad niet dezelfde is als die der ribben van de elementaire cel.

Wij vinden hier voor deze ribben:

$$a = 19.3 \text{ \AA}, \quad b = 4.5 \text{ \AA}, \quad c = 21.1 \text{ \AA}, \quad \text{dus een verhouding:}$$

$$4.21 \quad : \quad 1 \quad : \quad 4.69$$

De kristallografische assenverhouding wordt gegeven (vgl. pag. 12):

$$2.1118 : 1 : 2.3345 \text{ of}$$

$$4.22 \quad : \quad 2 : 4.67$$

In Tabel IV zijn de geschatte intensiteiten (kolom A) en de uit de afbuigingshoeken afgeleide $\sin^2\theta$ -waarden (kolom B) voor het roode thallopikraat vereenigd. In kolom C vindt men de door ons aan deze laatste waarden toegekende indiceeringen, wanneer wij aannemen, dat de identiteitsafstanden 19.3 Å, 4.5 Å en 21.1 Å resp. voor a , b en c juist zijn. Zooals men ziet, kunnen alle lijnen (wij nemen slechts 28 van de 63 op de foto voorkomende¹⁾) worden geïndiceerd. De door ons *berekende* waarden vindt men in kolom D.

Met deze gegevens berekenden wij voor het s.g. van het roode Tl-pikraat met de formule²⁾:

$$\rho \text{ abc sin } \beta = \frac{nM}{N} \quad d_{40}^{190} = 3.172.$$

Deze waarde komt voldoende overeen met de pyknometrisch bepaalde: $d_{40}^{190} = 3.165$.

¹⁾ Voor de lijnen met $\sin^2\theta$ -waarden grooter dan 1011×10^{-4} heeft een indiceering weinig zin meer. Er is dan „embarras du choix”.

²⁾ Daar d meestal identiteitsafstand voorstelt is ter voorkoming van verwarring in de formule de dichtheid door ρ voorgesteld.

TABEL IV. Thallopikraat (rood).¹⁾

A Intensiteit	B $\sin^2 \theta$	C Indiceering			D $\sin^2 \theta$ berekend		
		1	2	3	1	2	3
s	36×10^{-4}	101			36×10^{-4}		
zs	54	200			55		
z	64	002			66		
z	73	201?			83		
s	96	102			91		
zz	114	300?			123		
zzzz	niet af te lezen						
zzzz	" " " "						
m	231	302	203		223	238	
m-s	262	401	004		259	246	
z	295	010	104		292	300	
m	323	303	111		323	328	
m	360	012	204		358	365	
zz	394	501?			387		
s	427	212	403		436	437	
s	448	311	105		449	454	
m-s	477	113			472		
s	530	213	205?		530	524	
s	570	404	503?		575	577	
z	610	313			615		
zz	638	510	102		634	642	
zz	667	700			671		
zz	691	511?	015?		679	704	
z-m	742	603	115	314	745	764	747
s	797	610?	007?		785	809	
m	856	107			863		
m	936	116	801	703	934	939	940
s	1011	216	514		1009	1012	

¹⁾ De in kolom D vermelde gegevens behooren, voorzover het de in de onderverdelingen 1, 2 en 3 genoemde betreft, bij de in 1, 2 en 3 gegeven indiceeringen van kolom C.



Fig. 11.
 $\sin^2 \theta$ rood Tl-pikraat. $\sin^2 \theta$ geel Tl-pikraat.

Wij moeten ons echter wel bewust zijn, dat de Debye-Scherrerfoto *alleen* ons nooit in staat zou hebben gesteld een keuze te doen uit een aantal indiceringen, waarvan er geen noemenswaard boven de andere uitstak, wat betreft de juiste aansluiting der berekende afbuigingshoeken aan de gemetene. Doet men zich leiden door de gegevens, verkregen met de draaikristalmethode en de kristallografische data, dan is de keuze wel mogelijk en men vindt dan de bovengenoemde dichtheid. Aangezien pyknometrische en Röntgendichtheid vrij wel dezelfde waarde hebben, mogen wij de gevonden overeenstemming beschouwen als een grooten steun voor de juistheid van de door ons gevonden afmetingen der elementaire cel.

Een merkwaardige overeenkomst tusschen de poederfoto's van het roode en gele Tl-pikraat komt aan het licht, wanneer men de waarden van $\sin^2 \theta$ op dezelfde schaal uitzet (zie Fig. 11). Op het eerste gezicht meent men duidelijke verschillen te zien, maar bij nauwkeuriger beschouwing blijken bijkans alle lijnen van den rooden vorm ten naastebij te correspondeeren met nabijgelegen lijnen, die aan den gelen vorm toebehooren. Een geringe verschuiving van de grafiek van een der beide vormen toont dit duidelijk.

Zelfs wat betreft de intensiteit — als ordinaat uitgezet — stemmen de lijnen

vrij behoorlijk overeen. Dit zou dus beteekenen, dat sterke uiterlijke verschillen der twee modificaties, zooals kleur en dichtheid, in het rooster niet zoo frappant teruggevonden worden.

Nemen wij een foto van het via de pyridineverbinding gestabiliseerde roode Tl-pikraat (zie pag. 22), dan blijken bij beschouwing de lijnen, welke hierop voorkomen — zie overdruk in rood op doorzichtig papier —, te liggen tusschen die van de roode en van de gele modificatie (Fig. 11) en wel het dichtst bij de gele. Wij zouden ons hiervan de verklaring als volgt kunnen voorstellen, ofschoon wij ons niet ontveinzen, dat deze nog nader bewezen zal moeten worden:

Het rooster van het roode pikraat lijkt zeer veel op dat van het gele. Door een gerige verschuiving kan men uit het eene het andere verkrijgen. In pyridine bezitten wij een stof, welke een dergelijke verschuiving kan bewerkstelligen, d.w.z. bij binding kan het rooster van den eenen vorm zoodanig veranderen, dat bij onttrekken van de pyridine de andere vorm ontstaat.

In hoeverre wij in pyridine een „agent minéralisateur” mogen zien, durven wij zonder meer niet beslissen.

In het licht van het resultaat, thans bereikt met het monokliene, roode Tl-pikraat, hebben wij gemeend er van te moeten afzien uit onze poederfoto's van geel (triklien) Tl-pikraat te trachten de afmetingen der elementaire cel af te leiden.

De aard van deze kristallen, welke ze zeer ongeschikt maakt voor draaikristalopnemingen, maakt het ook voorshands niet mogelijk uit „Schichtlinien” identiteitsafstanden af te leiden, welke ons, op de wijze als bij het roode Tl-pikraat, in staat zouden kunnen stellen ons doel te bereiken.

HOOFDSTUK VI.

WAT IS NU HET ROODE AMMONIUMPIKRAAT?

Wanneer wij thans een poging zullen wagen om het kleursverschil bij het ammoniumpikraat te verklaren, is het misschien goed na te gaan of er een analogon bestaat, waar ook, afhankelijk van de omstandigheden bij de bereiding, een praeparat verschillende kleuren vertoont. En inderdaad kennen wij niet één, maar verscheiden voorbeelden — wij noemen b.v. slechts kwikoxyde en loodchromaat —. Terwijl bij het eerste thans wel definitief is uitgemaakt, dat de kleur afhangt van de fijnheid van de verdeling der stof ¹⁾ (Röntgenfoto's der beide „vormen” door G. R. Levi opgenomen ²⁾ vertoonen geen verschillen), kan bij het laatste polymorfie een rol spelen ³⁾. Afhankelijk van de temperatuur en concentratie van de oplossingen van loodacetaat en kaliumchromaat, waaruit het loodchromaat bereid wordt, verkrijgt men verschillend gekleurde praeparaten. Ook de temperatuur, bij welke het neerslag gedroogd wordt, schijnt een voorname factor te zijn. Toch mogen wij deze kleursverschillen, aan poedervormige stoffen waargenomen, niet vergelijken met die, welke wij in ons geval aan gave kristalindividuen (tot $\pm 5 \times 2 \times 1$ mm. toe) hebben geconstateerd.

Laat ons de kristallen van NH_4 -pikraat nog eens even wat nauwkeuriger bezien na de meer oppervlakkige beschouwing op pag. 25. De kristallen, welke wij bij om-

¹⁾ Vroeger heeft men lang gemeend, dat ook hier polymorfie bestond.

²⁾ Gaz. Chim. Ital. 54, 709 (1924).

³⁾ Dissertatie H. C. G e r m s, Groningen 1917, pg. 68 e.v.

kristalliseeren van ammoniumpikraat uit water bij *gestoorde kristallisatie* verkrijgen, maken den indruk als waren het fijne gele naalden; onder het microscoop blijken de 100 en 010 vlakken sterk ontwikkeld te zijn. Bij *ongestoorde kristallisatie* treden lichtgele platen op, uitsluitend volgens het 010 vlak uitgroeid. De afmetingen kunnen zeer groot worden, lang b.v. tot 1 cm., breed tot 3 à 4 mm. en dik ± 0.5 mm. Zij zijn zeer broos. Uit aceton verkrijgen wij zeer fraaie, lichtgele kristallen, waaraan de 100, 010, 110 en 121 vlakken alle behoorlijk ontwikkeld voorkomen (110 niet altijd even geschikt voor spectrografische opneming). Uit ammonia omgekristalliseerd, waren de kristallen ook plaatvormig volgens 010 uitgroeid en rood of oranje van kleur. Deze roode kleur heeft echter iets eigenaardigs. In doorvallend licht bekeken, blijken de kristallen geel te zijn, zij het dan ook van een dieper gele kleur, dan men waarneemt, wanneer zij uit water of aceton zijn verkregen. Maar in sommige kristallen bevindt zich een bruingele tot bruinroode „ruggegraat” evenwijdig aan de 100 en 010 vlakken. Ook de kristallen, welke bij opvallend licht uitgesproken donkerrood zijn, bleken dit verschijnsel bij doorvallend licht dikwijls te vertoonen. Soms ook leek het alsof een bruinrood kristal door geel omgeven was. Op de dunnere kanten bleek altijd de gele kleur en nooit de bruinroode aanwezig te zijn. Dit laatste is in tegenspraak met de mededeeling van Hale, die meent te hebben waargenomen „that many single crystals of ammonium picrate are yellow in the interior and red at the outer edges or over the outer surfaces”. Dezen indruk van „rood” hebben wij nooit aan het oppervlak of op de kanten van de door ons bereide kristallen kunnen waarnemen.

Wij hebben als volgt getracht ons licht te verschaffen omtrent de physische beteekenis van de bij ammoniumpikraat optredende kleuren.

Een kristal, dat bestond uit een rood gekleurd centraal gedeelte, waaromheen de stof in gelen vorm verder was gegroeid (als Fig. 5 op het illustratieblad), plaatsten wij voor de

verticale spleet van een prismaspectroscop. De grens van den absorptieband (welke zich tot in het uiterste violet uitstrekte) viel zoowel voor het roode als voor het gele gedeelte van het kristal op *dezelfde plaats*, nl. op den overgang van groen naar blauw. Dit is juist het gebied, waarvoor het oog zeer gevoelig is. Er vertoonde zich in het beeld bij het gele kristal eenige horizontale streping; bij het roode was deze echter veel sterker, vooral op de dunne breukplaatsen. Het gele kristal is blijkbaar veel meer „optisch leeg” dan het roode.

Het afgebogen licht, dat wij eveneens door den spectroscop konden waarnemen, nadat de lichtbron iets ter zijde geplaatst was, gaf onmiddellijk te zien, dat het gele kristal slechts enkele, het roode daarentegen vele groene strepen vertoonde, eveneens sterk op de dunne breukplaatsen.

Het lag voor de hand dit in verband te brengen met de anomale dispersie in de buurt van den absorptieband, welke een sterke verandering in kleur met zich meebrengt. Waar immers meer groen weggenomen wordt (door afbuiging), zal de roode kleur sterker op den voorgrond treden. Om dit nog nader te toetsen, hebben wij twee kristallen, een rood en een geel, gehouden in den bundel van een monochromator van van Cittert. Het bleek, dat, van terzijde gezien, het roode kristal begon op te lichten, wanneer men door verschuiving van de spleet in den monochromator over een zeer klein traject het uittredende licht van rood in oranje veranderde. Dit oplichten hield zeer plotseling op, wanneer men door verder verschuiven het uittredende licht van groen in blauw deed overgaan. Het zich hierbij tevens in den lichtbundel bevindende gele kristal bleef steeds optisch leeg.

Wij moeten er nu rekening mede houden, dat de waarde van den brekingsexponent door de anomale dispersie in de buurt van den absorptieband sterk kan stijgen, waarbij ook de reflectie sterk zal toenemen. De terugkaatsing zal echter hoofdzakelijk plaats vinden aan de uit- en inwendige grensvlakken van het kristal, d.w.z. dus ook aan de grens der

scheuren. Er was reeds gebleken, dat deze in het roode kristal meer voorkomen dan in het gele. Op deze wijze kan men zoowel het sterkere zijdelingsche afbuigen bij het roode kristal (vergeleken met de afbuiging bij het gele), alsook het verschil in kleur der beide kristallen bij op- en doorvallend licht (roode ruggegraat), verklaren.

Er blijft dus nog over een oorzaak te zoeken voor de aanwezigheid van de spleten of scheuren, welke bij de roode kristallen optreden. Het ligt voor de hand bij kristalgroei en daarbij optredende vervormingen te denken aan sporen van verontreinigingen, welke door adsorptie een zoo belangrijke rol bij de afzetting van nieuw materiaal aan het kristalvlak kunnen spelen.

Wij hebben nu geconstateerd, dat wij de roode kristallen slechts konden verkrijgen, wanneer wij deze zich zeer langzaam in de moederloog deden vormen. Gestoorde kristallisatie gaf steeds veel meer oranje-gele tot oranje praeparaten. Essentieel hierbij was een overmaat ammoniak in die moederloog. Was pikrinezuur in overmaat aanwezig, dan werden de kristallen (zelfs bij geringe overmaat ervan) geel. Men zou dus geneigd zijn aan ammoniak te denken, als agens, dat op de boven aangegeven wijze bij roode kristallen de streping bewerkstelligt, waarmede de optische verschillen samenhangen. Wij hadden echter bij onze analyses nooit meer dan één molecuul ammoniak per molecuul pikrinezuur kunnen aantoonen.

Het bleek ons nu bij opzettelijk in deze richting genomen proeven, dat het gele zout ook oranje tot oranje-rood werd, wanneer wij het *blootstelden aan ammoniakdamp*. Dezen verkregen wij, met gelijktijdige vermijding van waterdamp, door een exsiccator gedeeltelijk te vullen met ammoniumcarbonaat. Er boven bevonden zich op horlogeglazen of in open weegflesschen gele NH_4 -pikraatkristallen. Het was ons niet mogelijk een gewichtstoename van de kristallen, nadat zij duidelijk rooder geworden waren, te constateeren.

Vermochten wij door diffusie van NH_3 -gas in de gele

kristallen deze oranje-rood te maken, omgekeerd was het ook mogelijk deze weer geel te krijgen. Daartoe brachten wij een deel der kristallen, welke wij door ammoniakbehandeling rood hadden gemaakt (wij hadden dunne, plaatvormig volgens het 010 vlak, uit water verkregen kristallen genomen), in vacuo boven sterk zwavelzuur, waar zij langzamerhand wederom geel werden. Deze proeven duurden geruimen tijd. Vooral het diffundeeren van het NH_3 -gas in de vaste stof duurde zeer lang. Een onzer praeparaten staat nu reeds bijna twee jaar en is in dien tijd van geel in oranje-rood overgegaan (zie Fig. 12a op de illustratiepagina). Na \pm een jaar hebben wij hier een deel der kristallen uitgehaald en boven H_2SO_4 in vacuo geplaatst. Deze zijn nu, ongeveer één jaar later, weer geel geworden (Fig. 12b).

In het licht van het bovenstaande hebben wij ons opnieuw afgevraagd of het niet mogelijk zou zijn de in de roode kristallen blijkbaar aanwezige ammoniak¹⁾ quantitatief te bepalen. Wij merkten nu, dat roode praeparaten, welke zooals reeds gezegd (pag. 35), bij poederen steeds geel werden, bij *quantitatieve poedering* gewicht verloren. Men kan ammoniak bespeuren, indien men tijdens het poederen aan het praeparaat ruikt.

Als voorbeeld mogen hier de resultaten verkregen bij een *quantitatieve poedering* volgen:

Praeparaat A.

71.0067	mortier +	stamper +	pikraat
69.9950	,, +	,,	

1.0117	g pikraat
na 1 \times poederen	70.9938. Verlies 0.0129
na 2 \times poederen	70.9931. Verlies 0.0007
Totaal verlies \pm 1.3 %.	

¹⁾ De op pag. 29 genoemde gasontwikkeling in den dilatometer wijst ook in deze richting.

Praeparaat A.

70.9361 mortier + stamper + pikraat

69.9950 „ + „

 0.9411 g pikraat

na 1 × poederen 70.9261. Verlies 0.0100

na 2 × poederen 70.9255. Verlies 0.0006

Totaal verlies $\pm 1.1\%$.

Bij analyse van verscheidene roode praeparaten verkregen wij steeds waarden, liggende tusschen 1.0 en 1.3 % NH_3 -verlies.

Hoe komt het nu, dat deze overmaat ammoniak niet gevonden is, noch bij de quantitative stikstofbepaling volgens *Dumas*, noch bij de bepaling van het ammoniakgehalte?

Dit wordt eenvoudig veroorzaakt door de wijze van gereed maken van het praeparaat voor de analyse. Dit werd n.l. zéér fijn gepoederd en in vacuo boven zwavelzuur scherp gedroogd. Hierbij verloor het natuurlijk de ingesloten ammoniak voor zoover deze bij poederen al niet reeds verdwenen was. Het behoeft dus, achteraf gezien, geen verwondering te wekken, dat de analysecijfers der fijn gepoederde „roode” en „gele” kristallen onderling goed overeenstemden.

Nu wij tot dit merkwaardige en met onze vroegere analyses tegenstrijdige resultaat gekomen zijn, is het de moeite waard na te gaan of wellicht van de niet fijn gepoederde en niet zoo scherp gedroogde kristallen het ammoniakgehalte nu werkelijk hooger is. Enkele analyses werden hiervoor verricht. De uitkomsten waren op het eerste gezicht niet, zooals wij verwachtten. Van een diep-rood praeparaat, dat bij poederen merkbaar naar ammoniak rook, werden fraaie *grote* kristallen uitgezocht en als zoodanig geanalyseerd. Het ammoniakgehalte bedroeg slechts: 6.71 % en 6.88 %. Berekend 6.93 %.

Een fijn gepoederd en gedroogd geel praeparaat leverde 6.82 % en 6.88 % ammoniak.

Waarschijnlijk moet de oorzaak van het eenigszins lage, bijna normale ammoniak-gehalte van het roode zout in het volgende gezocht worden: De groote roode kristallen hebben bij het kristalliseeren waterige ammoniumpikraatoplossing als insluitsels opgenomen. In werkelijkheid weegt men dus minder ammoniumpikraat in, dan men denkt.

Om de juistheid van onze opvatting te toetsen, verrichtten wij nog de volgende analyse: Hetzelfde roode praeparaat, dat bovengenoemde lage cijfers gegeven had, werd grof gepoederd en in vacuo boven zwavelzuur korten tijd gedroogd. Hierdoor werden althans de grootere insluitsels verwijderd en de vloeistof, welke anders als pikraat zou zijn ingewogen, voor het grootste gedeelte aan het praeparaat onttrokken. Het praeparaat maakte nog steeds een rooden indruk. De uitkomsten der analyses bevestigden de juistheid van onzen gedachtengang: Wij vonden voor het ammoniakgehalte van verschillende gedeelten van dit aldus behandelde praeparaat: 7.06 %, 7.09 % en 7.10 %. Voor een der gedeelten hebben wij zelfs 7.17 % en 7.21 % gevonden.

Inderdaad blijkt dus wel een hooger NH_3 -gehalte te worden verkregen bij nog duidelijk roode kristallen, als men er voor zorgt, dat de andere insluitsels niet meer het analysecijfer kunnen vertroebelen.

Wij hebben dus gezien, dat noch de physische eigenschappen, noch de methode van het Röntgenonderzoek eenigen steun geven aan de onderstelling, als zouden geel en rood ammoniumpikraat physische isomeren zijn, zooals dit wel geldt voor geel en rood thalliumpikraat.

Daarentegen hebben wij kunnen constateeren, dat het optreden van dien gelen en rooden „vorm” beheerscht wordt door de tegenwoordigheid van ammoniak.

Het is bekend, dat kleine toevoegingen een zeer belangrijke wijziging tot stand kunnen brengen in den habitus van een kristal. Zoo weet men reeds lang, dat een toevoeging van ureum, natriumchloride ¹⁾, dat als regel in kubi kristalliseert,

¹⁾ A. Knop, Ann. Chem. Pharm. 127, 68 (1863).

in oktaëders kan doen optreden. Het heeft er allen schijn van, dat NH_3 bij het optreden van rood en geel ammonium-pikraat een dergelijke rol speelt. Hier toont zich de andere wijze van habitus (onregelmatig onderbroken laagsgewijze bouw van het roode kristal) door de sterkere lichtabsorptie. Een verschil in bouw der elementaire cel is hiervoor evenmin noodig als bij het natriumchloride.

SAMENVATTING.

Bij een kritische studie van de literatuur over de metaalen gesubstitueerde ammonium-pikraten is ons gebleken, dat in een aantal gevallen fysieke isomerie optreedt.

Wij hebben ons ten doel gesteld in dit proefschrift na te gaan of fysieke isomerie ook de verklaring is van het feit, dat ammoniumpikraat, afhankelijk van de wijze van vorming, zoowel in roode als in gele kristallen kan optreden.

Bestudeering van een aantal fysieke eigenschappen dezer beide „vormen”, maakte het bestaan van fysieke isomerie twijfelachtig.

Röntgenanalyse, zoowel volgens de methode van Bragg als volgens die van Debye-Scherrer, versterkte ons in de overtuiging, dat hier een andere verklaring gezocht moest worden.

Het onderzoek van thalliumpikraat met bovengenoemde methode, gaf daarentegen een bevestiging van het reeds bekende bestaan der dimorfie in dat geval.

Röntgenanalyse met verbeterde techniek stelde ons in staat dezelfde dichtheid af te leiden voor den rooden en gelen „vorm” van ammoniumpikraat.

Deze dichtheid stemt overeen met de pyknometrisch gevondene.

Wij meenen de verklaring van het kleursverschil te moeten zoeken in sterkere onregelmatigheden in den bouw der roode kristallen als gevolg van het opnemen van ammoniak tijdens het groeien.

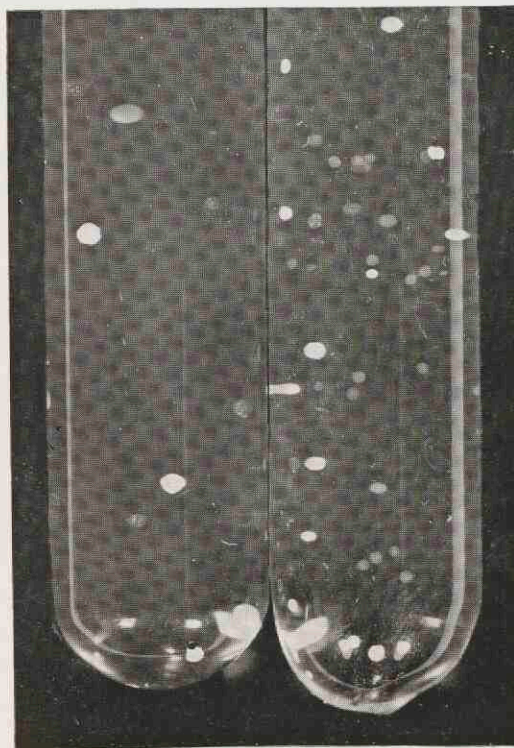


Fig. 3.



Fig. 5.
Lin. Vergrooting
 $\pm 4 \times$.



Fig. 10.
Voor de duidelijkheid
reproduceeren wij hier het
negatieve beeld der ver-
kregen foto.



a

b

Fig. 12.



STELLINGEN

STELLINGEN

I.

Door Bernreuther en Bodenstein is overtuigend aangetoond, dat voor de reactie tusschen chloor en waterstof (chloorknalgas) de aanwezigheid van waterdamp niet essentieel is.

F. Bernreuther en M. Bodenstein,
Sitzungsberichte Preuss. Akad. Wissensch.,
Phys. Math. Klasse 1933, VI.

II.

Het is gewenscht, dat de organicus bij het opgeven van de physische constanten, kookpunt en smeltpunt, rekening houdt met de onzekerheid in de bepaling daarvan.

H. Decker, Ber. 67, 1636 (1934).

III.

De opvatting van Fischer en Hooker over de kritische verschijnselen in de buurt van het ontmengingspunt, alsook de invoering van deze beschouwingwijze bij de lyophile colloïden, is onjuist.

Martin H. Fischer en Marian O. Hooker,
The Lyophilic Colloids, London, 1933.

IV.

Het ontstaan van slijtvlakken, veroorzaakt door adsorptie van verontreinigingen ¹⁾, kan door de theoretische voorstelling, welke France ²⁾ over den groei van kristallen geeft, worden verklaard.

¹⁾ H. E. Buckley, Z. f. Kryst. 88, 122 (1934).

²⁾ W. G. France, Colloid Symposium VII (1930).

V.

Door de resultaten der onderzoekingen van Treibs wordt de opvatting, welke Engler en Höfer over het ontstaan van petroleum hebben uitgesproken, onwaarschijnlijk.

A. Treibs, Ann. 510, 42 (1934)

C. Engler en H. Höfer, Das Erdöl II, 59 e. v. (1909).

VI.

De behandeling der Natuurwetenschappen aan Middelbare Scholen behoort, voor zoover het de Natuurkunde en de Scheikunde betreft, hoofdzakelijk langs deductieven weg te geschieden.

VII.

Het is ongewenscht bij het onderwijs aan Middelbare Scholen aan onderdeelen der Chemie een uitvoerige, uitgebreidere behandeling te geven.

Mej. J. G. Modderman, Euclides XI, 42 (1932)

U
19